

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И. Б. Бутылина, А. А. Нехайчик

ХИМИЯ. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по аграрному техническому образованию в качестве
учебно-методического пособия для студентов учреждений высшего образования
группы специальностей 74 06 Агроинженерия,
специальности 1-36 12 01 Проектирование и производство
сельскохозяйственной техники*

Минск
БГАТУ
2015

УДК 54(07)
ББК 24я(7)
Б93

Рецензенты:
кафедра аналитической химии
Учреждения образования
«Белорусский государственный университет»;
профессор кафедры биохимии и биофизики
Учреждения образования «Международный государственный
экологический университет имени А. Д. Сахарова»,
доктор химических наук, профессор *Е. И. Квасюк*

Бутылина, И. Б.

Б93 Химия. Лабораторный практикум : учебно-методическое
пособие / И. Б. Бутылина, А. А. Нехайчик. – Минск : БГАТУ. –
2015. – 148 с.

ISBN 978-985-519-708-0.

Представлены теоретические и практические материалы для выполнения
лабораторных работ по основным разделам дисциплины «Химия».

Для студентов учреждений высшего образования группы специальностей
74 06 Агроинженерия и специальностей 1-36 12 01 Проектирование и производство
сельскохозяйственной техники, 1-53 01 01 Автоматизация технологических процессов
и производств (по направлениям), 1-54 01 01 Метрология, стандартизация и сертификация
(по направлениям) дневной и заочной форм обучения.

УДК 54(07)
ББК 24я(7)

ISBN 978-985-519-708-0

© БГАТУ, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Модуль 1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	11
Лабораторная работа № 1.1 Классификация, номенклатура и получение неорганических соединений.....	13
Лабораторная работа № 1.2 Свойства железа и алюминия.....	20
Лабораторная работа № 1.3 Комплексные соединения и их свойства.....	30
Лабораторная работа № 1.4 Способы выражения состава растворов.....	36
Лабораторная работа № 1.5 Определение жесткости воды.....	41
Лабораторная работа № 1.6 Химическая кинетика и равновесие.....	48
Лабораторная работа № 1.7 Энергетика химических процессов.....	54
Модуль 2. РАСТВОРЫ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ.....	61
Лабораторная работа № 2.1 Определение температуры замерзания антифриза.....	63
Лабораторная работа № 2.2 Гидролиз солей.....	67
Лабораторная работа № 2.3 Грубодисперсные и коллоидные системы.....	73
Лабораторная работа № 2.4 Окислительно-восстановительные реакции.....	79
Лабораторная работа № 2.5 Ряд напряжений металлов. Гальванические элементы.....	84
Лабораторная работа № 2.6 Коррозия металлов.....	89
Лабораторная работа № 2.7 Электролиз водных растворов электролитов.....	97
Лабораторная работа № 2.8. Приготовление электролита для свинцового аккумулятора.....	106
Модуль 3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ДЛЯ РАЗНЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ.....	111
Лабораторная работа № 3.1. Свойства свинца и свинцовый аккумулятор.....	113
Лабораторная работа № 3.2. Получение и физико-химические свойства углеводов.....	118
Лабораторная работа № 3.3. Исследование физико-химических свойств полимерных материалов.....	132
Приложения.....	142

ВВЕДЕНИЕ

В лабораторном практикуме по дисциплине «Химия» обобщен опыт организации учебного процесса на кафедре химии в Белорусском государственном аграрном техническом университете.

Лабораторный практикум составлен в соответствии с типовой программой по курсу «Химия». При выборе лабораторных работ учитывались особенности всех специальностей направления образования 74 06 Агроинженерия.

Специфика преподавания химии студентам нехимических специальностей состоит в том, что требуется в короткий срок научить их основным приемам экспериментальной работы. Помимо этого студенты учатся наблюдать и самостоятельно делать выводы, что чрезвычайно важно для закрепления и более глубокого осмысления теоретического материала.

Каждая лабораторная работа не только содержит описание опытов, но и включает в себя теоретическую часть с контрольными вопросами и упражнениями по данной теме. При описании опытов авторы ставили перед собой цель – привить студентам навыки самостоятельного теоретического толкования наблюдений и выводов, вытекающих из эксперимента. Поэтому в экспериментальной части лабораторных работ поставлен ряд вопросов и даны указания, на что следует обратить внимание, в каком направлении сформулировать выводы и т. д.

Студент при подготовке к лабораторной работе должен ознакомиться с целью работы. Далее по учебнику, учебно-методическому комплексу, методическим указаниям изучить программный теоретический материал, разобраться в решении типовых задач по данной теме, выполнить задание предлабораторного контроля. После этого ознакомиться с описанием опытов. Письменно в тетради для лабораторных работ оформить соответствующий макет отчета по лабораторной работе. Получить допуск к выполнению лабораторной работы.

Требования, предъявляемые к выполнению лабораторной работы

Успешное усвоение материала, предусмотренного рабочей программой, возможно только в результате систематической работы студента над каждой темой: изучение теоретического материала, его применение при решении задач и выполнении лабораторных работ.

К лабораторной работе студент должен:

1) изучить программный теоретический материал по данной теме, пользуясь учебником, конспектом лекций, методическими пособиями или указаниями;

2) научиться решать типовые задачи по данной теме;

3) выполнить задание предлабораторного контроля и получить допуск к выполнению лабораторной работы.

После этого студент может приступить к выполнению лабораторной работы. В тетради для лабораторных работ необходимо оформить соответствующий макет отчета по лабораторной работе.

Отчет по лабораторной работе должен включать:

1) название лабораторной работы и дату выполнения;

2) цель работы;

3) теоретическую часть (краткие ответы на контрольные вопросы к лабораторной работе);

3) экспериментальную часть (наименование опыта; краткое описание хода опыта и наблюдений с обязательными ответами на вопросы, имеющиеся в тексте лабораторной работы);

4) рисунок прибора или схему;

5) уравнения реакций;

6) численные данные с вычислениями;

7) выводы.

После окончания лабораторной работы студент приводит в порядок рабочее место. По каждой выполненной работе студент сдает зачет. При этом он предъявляет преподавателю свою тетрадь с полностью оформленным отчетом по лабораторной работе. При сдаче зачета студент должен хорошо разбираться в теоретических вопросах, относящихся к выполняемой работе, ясно излагать условия опыта, описывать наблюдавшиеся явления, уметь составлять молекулярные, ионные уравнения протекавших реакций, делать соответствующие выводы.

Правила работы в химической лаборатории

1. Работайте аккуратно, без лишней торопливости; соблюдайте в лаборатории тишину.

2. Работайте всегда на одном и том же месте (желательно, в халате).

3. Не загромождайте рабочее место портфелями, свертками, сумками и т. п. Для них в лаборатории отведены специальные столы.

4. Прежде, чем приступить к работе по данной теме, тщательно изучите ее описание. Необходимые приборы и реактивы находятся на рабочем столе.

5. Внимательно наблюдайте за ходом опыта, отмечая и записывая каждую его особенность (выпадение и растворение осадков, изменение окраски, температуры и т. д.).

6. Расходуйте для осуществления химических реакций то количество реактивов, которое рекомендовано в указаниях по выполнению опыта, а если нет специальных указаний – минимальное.

7. Не уносите приборы, аппараты, реактивы общего пользования на свое рабочее место. Закрывайте склянки с реактивами соответствующими пробками, не путайте их во избежание загрязнения реактивов.

8. Работы с вредными веществами проводите только в вытяжном шкафу. Концентрированные кислоты и щелочи наливайте осторожно в вытяжном шкафу; не уносите их на свои рабочие столы.

9. Если случайно прольете кислоту или щелочь, то быстро смойте их водой, а потом обратитесь к дежурному лаборанту и по его указанию приведите в надлежащий порядок свое рабочее место.

10. Не выливайте в раковину отработанные концентрированные кислоты и щелочи, а используйте для этого специально отведенную посуду, установленную в вытяжном шкафу. Отработанные металлы складировать в специальную емкость. Бумагу и остатки твердых веществ бросайте в урну.

11. При работе постоянно следите за тем, чтобы реактивы (особенно кислоты, щелочи) не попадали на лицо, руки, одежду.

12. В случае ожога (пламенем горелки или горячим предметом) обожженное место смочить раствором пермарганата калия. Можно приложить ватку, смоченную жидкостью от ожога.

13. При разбавлении щелочей, кислот и тому подобных веществ, а также при мытье посуды с веществами, разъедающими кожу рук, обязательно надевайте резиновые перчатки.

14. В конце работы уберите рабочее место, выключите воду, электроприборы.

Запрещается:

1. Работать с включенными токоприемниками одному.

2. Вдыхать (нюхать) выделяющиеся газы, близко наклоняясь к сосуду. Если нужно понюхать газ, то следует сделать это осторожно, слегка направляя рукой поток воздуха к себе.

3. Принимать пищу в химической лаборатории.
4. Работать в химической лаборатории в неаккуратно застегнутой одежде, с неподобранными волосами.
5. Нагревать на открытом огне горючие жидкости.
6. При нагревании реактивов или жидкостей наклоняться над сосудом во избежание попадания брызг на лицо, одежду, обувь.
7. При нагревании жидкостей в колбе держать ее отверстием к себе или в сторону соседа.
8. Сливать горячие растворы в толстостенную посуду.

После прохождения инструктажа по технике безопасности каждый студент расписывается в специальном журнале по технике безопасности, который хранится на кафедре.

Меры оказания первой помощи пострадавшим при несчастных случаях

Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка, содержащая необходимые медикаменты и кровоостанавливающие средства.

Порезы. Наиболее распространенным видом травм являются порезы. При ранении стеклом необходимо убедиться, что в ране нет остатков стекла (если они есть, то аккуратно извлечь их из раны), удалить кровь с места пореза ватой или бинтом, смоченным в растворе перманганата калия или спирте, смазать кожу вокруг раны йодом, перевязать.

Ожоги кислотами (серная, азотная и др.). Промыть ожог большим количеством воды, затем 5%-м раствором гидрокарбоната натрия (питьевая сода).

Ожоги щелочами. Промыть водой, затем 2%-м раствором уксусной или борной кислоты, смазать вазелином или 5%-м раствором перманганата калия, закрыть рану перевязочным материалом.

Ожоги глаз. При ожогах глаз кислотами хорошо промыть чистой водой или 2%-м раствором питьевой соды, при ожогах глаз щелочами промыть их водой, затем 1%-м раствором борной кислоты.

Ожоги фенолом (карболовой кислотой). Промыть место ожога спиртом.

Отравление кислотами. Прополоскать рот большим количеством воды или 5%-м раствором гидрокарбоната натрия. Пить молоко, суспензию оксида магния.

Отравление щелочами. Прополоскать рот большим количеством воды, затем 1%-м раствором уксусной или лимонной кислоты.

Отравление аммиаком. Необходимо выпить большое количество воды с добавлением уксуса или лимонного сока. Выпить яичный белок, молоко, растительное масло. Вывести пострадавшего на свежий воздух и предоставить ему покой.

Отравление фенолом (карболовой кислотой). Необходимо вызвать рвоту. Выпить большое количество воды. Выпивать суспензию оксида магния в воде через каждые 5 минут. Можно выпить разбавленный раствор перманганата калия.

Отравление оксидом углерода (II) (угарным газом). Необходимо перенести пострадавшего на свежий воздух.

Отравление оксидами азота, парами азотной кислоты. Необходимо принять внутрь 2 г норсульфазола. Вдыхать кислород.

Во всех случаях отравления необходимо вызвать врача!

Поражение электрическим током. Необходимо выключить электрический ток или устранить контакт с источником тока при помощи резиновых перчаток или сухой деревянной палки. Пострадавшему сделать искусственное дыхание, давать для вдыхания кислород. Укрыть пострадавшего одеялами, обложить грелками.

После прохождения инструктажа каждый студент расписывается в специальном журнале по технике безопасности, который хранится на кафедре.

Учебно-информационная модель изучения дисциплины (дневная форма обучения)

Номер и название модуля	Общее количество аудиторных часов на модуль	В том числе				всего УСРС по модулю, ч
		Лекции, ч		лабор. зан., ч		
		часы по плану	в том числе УСРС	часы по плану	в том числе УСРС	
Модуль 1. Введение. Атомно-молекулярное учение. Строение вещества. Основные закономерности протекания химических процессов	28	14	2	14	2	4
Модуль 2. Растворы. Гетерогенные системы. Основы электрохимии	28	12	2	16	4	6
Модуль 3. Общая характеристика химических элементов и их соединений. Специальные вопросы химии для разных специальностей	16	10	2	6	2	4

Итого: общее количество аудиторных часов на дисциплину 72, в том числе: лекций 30, лабораторных 28, УСРС 14.

9

Учебно-информационная модель изучения дисциплины (заочная форма обучения)

Наименование раздела, темы	Количество аудиторных часов		
	всего	в том числе	
		лекции	лабораторные занятия
1. Введение. Строение вещества	4	4	
2. Основные закономерности протекания химических процессов	2		2
3. Растворы неэлектролитов и электролитов	4	2	2
4. Основы электрохимии. Коррозия металлов	6	2	4

Итого: общее количество аудиторных часов на дисциплину 16, в том числе: лекций 8, лабораторных 8.

**Модуль 1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ.
СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА.
ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Студент должен **знать**:

а) понятия: молярная масса, моль вещества, молярная масса эквивалента, изотопы, элемент, электроотрицательность, волновая функция, химическая связь, энергия и длина связи, гибридизация, полярность связи, дипольный момент; система, внутренняя энергия, тепловой эффект, стандартная энтальпия образования вещества, энтропия, энергия Гиббса; фаза, скорость химической реакции, константы скорости и равновесия химической реакции, энергия активации;

б) характеристику: простого и сложного вещества, строения атома водорода по Бору, уравнения де Бройля, квантовых чисел, принципа Паули, правила Хунда, свойств атомов элементов в периодической системе; типов химической связи и механизма их образования, межмолекулярных взаимодействий, типов кристаллических решеток; следствия из закона Гесса, уравнения Больцмана, уравнения Гиббса; закона действия масс, правила Вант-Гоффа, теории промежуточных соединений при гомогенном катализе, химического равновесия, принципа Ле Шателье;

в) прогнозирование: свойств атома элемента по его электронной конфигурации, местоположения атома элемента в Периодической системе по набору квантовых чисел; способности атомов образовывать определенный тип химической связи, способности атома претерпевать определенный тип гибридизации, свойств вещества в зависимости от типа химической связи; термодинамической возможности протекания химического процесса, скорости химической реакции при изменении различных параметров системы;

уметь: составлять конспект, классифицировать неорганические вещества; составлять уравнения получения солей и называть их; составлять электронные формулы и схемы атомов элементов в нор-

мальном и возбужденном состояниях; определять тип связи в молекуле и кристалле, осуществлять сравнительный анализ свойств атомов элементов, типов химической связи; определять энергетические эффекты химических процессов, производить расчет изменения энтропии и энергии Гиббса химического процесса, осуществлять сравнительный анализ термостабильности веществ; строить график зависимости скорости реакции от различных факторов, решать задачи с использованием закона действия масс, правила Вант-Гоффа, применять принцип Ле Шателье; работать в малой группе;

формировать базовые умения и компетенции.

Лабораторная работа № 1.1

КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И ПОЛУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы:

- 1) закрепить знания по классификации и номенклатуре основных классов неорганических соединений;
- 2) закрепить знания по основным понятиям, законам химии, основным классам неорганических соединений;
- 3) экспериментально получить неорганические соединения различных классов.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Какие вещества называются оксидами? Приведите их классификацию.
2. Какие вещества называются гидроксидами? Приведите их классификацию?
3. Какие вещества называются кислотами? Приведите их классификацию.
4. Что такое соли? Как перевести кислоту и основную соль в среднюю?
5. Как по международной номенклатуре составляются названия солей?
6. Как определяется молярная масса эквивалента вещества – кислоты, гидроксида, соли?
7. Как рассчитать молярный объем эквивалента газообразного вещества (н. у.)?
8. Как формулируется и математически записывается закон эквивалентов?

Теоретическая часть

Вещества в неорганической химии делятся на простые и сложные. Простые вещества состоят из одного элемента, в состав сложных входит два и более элементов.

Простые вещества делят на металлы и неметаллы.

Металлы:

– щелочные – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;

– щелочноземельные – Ca, Sr, Ba, Ra;

– переходные (Fe, Co, Ni и т. д.).

Неметаллы:

– инертные (благородные) газы – He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn;

– галогены – F₂, Cl₂, Br₂, I₂, At;

– халькогены – O₂, O₃, S₈, Se, Te;

– пниктогены – N₂, P, As.

К неметаллам относятся также H₂, B, C.

Сложные вещества делятся на классы либо по составу (двух-элементные или бинарные соединения, и многоэлементные – кислородсодержащие, азотсодержащие и т. п.), либо по химическим свойствам (кислотно-основным, окислительно-восстановительным и т. д.). Важнейшими бинарными соединениями являются оксиды и гидриды (соединения только двух элементов). По функциональным признакам сложные неорганические соединения подразделяются на классы: оксиды, гидроксиды (основания), кислоты, соли.

Оксиды – это соединения элементов с кислородом. Например: CaO, CO₂, P₂O₅.

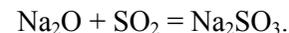
Оксиды подразделяются:

– на солеобразующие;

– несолеобразующие (CO, NO, N₂O).

Солеобразующие оксиды подразделяют на: основные; кислотные; амфотерные.

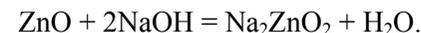
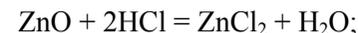
Основные оксиды – оксиды, образующие соли с кислотами и кислотными оксидами: Na₂O, K₂O, CuO. Например,



Кислотные оксиды – оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с основными оксидами и основаниями: SO₂, SO₃, P₂O₅. Например,



Амфотерные оксиды образуют при взаимодействии с водой гидратные формы кислотного и основного характера – амфолиты: ZnO, Cr₂O₃, Al₂O₃. Например,

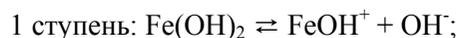


В названиях оксидов элементов переменной валентности необходимо указывать значение валентности в круглых скобках. Например, SO₃ – оксид серы (VI), Fe₂O₃ – оксид железа (III).

Гидроксиды (основания) – соединения металлов с гидроксильными группами. Общая формула гидроксидов $Me(OH)_n$. Например, $Mg(OH)_2$, KOH , $Fe(OH)_3$.

По теории электролитической диссоциации основания – это вещества, способные диссоциировать в растворе с образованием гидроксид-ионов. Растворимые в воде основания называются щелочами. Например, KOH , $Ca(OH)_2$. В зависимости от числа гидроксильных групп, способных замещаться на кислотные остатки с образованием солей, гидроксиды бывают одно-, двух-, трехкислотные и т. д.: KOH , $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$. Отличают также амфотерные гидроксиды – $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$. Название оснований состоит из названия катиона и гидроксильной группы, например, $Fe(OH)_3$ – гидроксид железа (III), KOH – гидроксид калия.

Гидроксиды многовалентных металлов (слабые основания) в водных растворах диссоциируют ступенчато и обратимо. Например, для гидроксидов железа (II) $Fe(OH)_2$ эти процессы выглядят так:



Кислоты – это вещества, состоящие из атомов водорода, которые могут замещаться металлами, и кислотных остатков. По наличию атомов кислорода в молекуле кислоты бывают кислородсодержащие (H_2SO_4) и бескислородные (HCl).

По количеству атомов водорода кислоты подразделяются на одно-, двух- и трехосновные (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4).

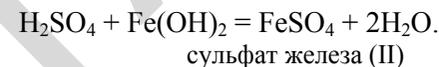
По теории протолитической диссоциации кислоты – это вещества, способные диссоциировать в водных растворах на ионы водорода и кислотные остатки. Слабые кислоты с многовалентными кислотными остатками диссоциируют ступенчато и обратимо. Например, для сернистой кислоты:



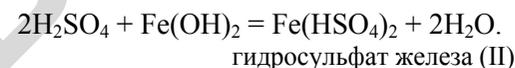
Соли – это вещества, молекулы которых состоят из атомов металла и кислотных остатков. Соли бывают: средние (нормальные), кислые, основные, двойные, смешанные и комплексные.

Согласно теории электролитической диссоциации солью называется химическое соединение, которое в водном растворе диссоциирует на положительно заряженные ионы металла (катионы) и отрицательно заряженные кислотные остатки (анионы).

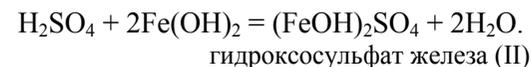
Если при образовании соли из кислоты и гидроксида все ионы водорода кислоты нейтрализованы гидроксильными группами, образуется средняя (нормальная) соль. Например:



В случае избытка кислоты образуется кислая соль:



Образование основной соли в процессе нейтрализации наблюдается при избытке гидроксида:



Чтобы перевести кислую соль в среднюю, на нее необходимо подействовать соответствующим гидроксидом:



Для перевода основной соли в среднюю на нее необходимо подействовать соответствующей кислотой:



Название любой соли состоит из названия катиона и названия аниона: $NaCl$ – хлорид натрия, $BaCO_3$ – карбонат бария.

Название кислых солей образуется также, как и средних солей, при этом приставкой *гидро-* с соответствующими греческими числительными (ди-, три-, тетра- и т. д.) указывается число атомов водорода, оставшихся незамещенными в молекуле кислоты. Например: $CaHPO_4$ – гидроортофосфат кальция, NaH_2PO_4 – дигидроортофосфат натрия.

Название основных солей образуется также, как и средних солей, при этом к названию средней соли прибавляется приставка *гидроксо-* с соответствующими греческими числительными. Например: $CuOHNO_3$ – гидроксонитрат меди (II), $Al(OH)_2Cl$ – дигидроксохлорид алюминия.

Международная номенклатура некоторых наиболее распространенных кислот и соответствующих им средних солей приведена в табл. 1.

Таблица 1

Номенклатура кислот и солей

Формула кислоты	Номенклатура	
	Кислоты	Соли
HNO ₂	азотистая	нитриты
HNO ₃	азотная	нитраты
HBr	бромоводородная	бромиды
H ₂ Cr ₂ O ₇	двухромовая	бихроматы (дихроматы)
HI	йодоводородная	йодиды
H ₂ SiO ₃	кремниевая	силикаты
HMnO ₄	марганцовая	перманганаты
H ₃ PO ₄	ортофосфорная	ортофосфаты
HPO ₃	метафосфорная	метафосфаты
H ₂ SO ₃	сернистая	сульфиты
H ₂ SO ₄	серная	сульфаты
H ₂ S	сероводородная	сульфиды
HCl	хлороводородная (соляная)	хлориды
H ₂ CO ₃	угольная	карбонаты
HClO ₄	хлорная	перхлораты
HClO ₃	хлорноватая	хлораты
HClO ₂	хлористая	хлориты
HClO	хлорноватистая	гипохлориты
HCN	циановодородная (синильная)	цианиды

Основные понятия и законы химии

Эквивалент – условная частица вещества (X) в Z раз меньше, чем соответствующая ему формульная единица. Число Z называют эквивалентным числом и определяют по химической реакции, в которой участвует данное вещество.

Молярная масса эквивалента вещества (X) M_э(X) есть отношение молярной массы вещества M(X) к числу эквивалентности Z. Единица измерения – г/моль, кг/кмоль.

Количество эквивалентов вещества n_э(X) (единица измерения – моль) равно произведению числа эквивалентности Z на количество вещества n(X):

$$n_{\text{э}}(X) = Z \cdot n(X).$$

17

Молярный объем эквивалента газообразного вещества (X) при н. у. V_э(X) есть отношение молярного объема газообразного вещества V_м(X) к числу эквивалентности:

$$V_{\text{э}}(X) = \frac{V_{\text{м}}(X)}{Z}.$$

Закон эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом в равных количествах эквивалентов вещества: n_э(X₁) = n_э(X₂).

Массы (объемы) реагирующих веществ пропорциональны их молярным массам (объемам) эквивалентов.

$$\frac{m(X_1)}{m(X_2)} = \frac{M_{\text{э}}(X_1)}{M_{\text{э}}(X_2)}, \quad \frac{V(X_1)}{V(X_2)} = \frac{V_{\text{э}}(X_1)}{V_{\text{э}}(X_2)},$$

где m(X₁) и m(X₂) – массы реагирующих веществ, г;

M_э(X₁) и M_э(X₂) – молярные массы эквивалентов реагирующих веществ, г/моль;

V_э(X₁), V_э(X₂) – молярные объемы эквивалентов газообразных веществ, дм³/моль;

V(X₁), V(X₂) – объемы газов при н.у., дм³.

Если одно из реагирующих веществ газ, то закон эквивалентов можно записать в следующем виде:

$$\frac{m(X_1)}{V(X_2)} = \frac{M_{\text{э}}(X_1)}{V_{\text{э}}(X_2)}.$$

С целью знакомства со способами получения сложных неорганических соединений (гидроксидов, кислот, солей) проведите следующие опыты.

Экспериментальная часть**Опыт 1. Получение малорастворимых гидроксидов****Выполнение опыта**

В одну пробирку налейте 1 см³ 0,5 н. раствора хлорида железа (III) или сульфата железа (III), в другую – 1 см³ 0,5 н. сульфата меди (II), в третью – 1 см³ 0,5 н. раствора хлорида аммония. В каждую пробирку по каплям прибавьте 2 н. раствор гидроксида натрия или гидроксида калия до появления осадков.

Наблюдения и выводы

1. Отметьте цвет образовавшихся осадков.

18

Лабораторная работа № 1.2

СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ

Цель работы:

- 1) закрепить теоретические знания о химических свойствах тяжелых и легких конструкционных и электротехнических металлах;
- 2) освоить метод количественного анализа – фотометрическое определение ионов железа (III).

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. В каком периоде, в какой группе и подгруппе периодической системы находится алюминий? К какому электронному семейству принадлежит данный металл?
2. Из каких соединений алюминий способен вытеснять водород?
3. Какие кислоты и при каких условиях пассивируют алюминий?
4. Какое характерное химическое свойство проявляет алюминий, его оксид и гидроксид?
5. Способен ли алюминий к комплексообразованию?
6. Как изменяют реакцию среды при гидролизе соли алюминия?
7. Подвержен ли алюминий коррозии?
8. В каком периоде, в какой группе и подгруппе периодической системы находится железо? К какому электронному семейству принадлежит данный металл?
9. Какие степени окисления наиболее характерны для железа? Какие свойства проявляют оксиды и гидроксиды железа при разных степенях окисления?
10. Из каких кислот железо может вытеснить водород?
11. Какую степень окисления приобретает железо при взаимодействии с разбавленной и концентрированной азотной кислотой?
12. Какие кислоты и при каких условиях пассивируют железо?
13. Как можно получить соединения железа (VI)? Написать уравнение соответствующей реакции.
14. Почему железо подвергается коррозии и какие методы защиты от коррозии существуют?
15. Способно ли железо к комплексообразованию?

2. Составьте уравнения соответствующих молекулярных и ионно-молекулярных реакций.

3. Назовите образовавшиеся гидроксиды и классифицируйте их.

Опыт 2. Получение малорастворимых кислот

Выполнение опыта

В пробирку налейте 1 см^3 раствора силиката натрия (силикатный клей) с массовой долей 10 %. Добавьте несколько капель 1 н. раствора соляной кислоты до образования осадка.

Наблюдения и выводы

1. Какая малорастворимая кислота образовалась?
2. Составьте уравнения соответствующих молекулярных и ионно-молекулярных реакций.
3. Назовите получившуюся кислоту и дайте ее классификацию.

Опыт 3. Получение слабых кислот

Выполнение опыта

В две пробирки налейте 1 см^3 0,5 н. раствора карбоната натрия. В третью пробирку – 1 см^3 0,5 н. раствора сульфида натрия.

В первую пробирку добавьте несколько капель 1 н. раствора соляной кислоты. Наблюдайте появление пузырьков газа. Во вторую пробирку – столько же капель 1 н. раствора уксусной кислоты. В третью пробирку – по каплям 1 н. раствор соляной кислоты.

Наблюдения и выводы

1. Что образовалось в каждой из пробирок?
2. Составьте уравнения соответствующих молекулярных и ионно-молекулярных реакций.

Опыт 4. Получение малорастворимых солей

Выполнение опыта

В две пробирки налейте по 1 см^3 0,1 н. раствора нитрата свинца (II), в одну добавьте несколько капель 2 н. раствора серной кислоты, во вторую – несколько капель 0,5 н. раствора йодида калия до образования осадков. В третью пробирку налейте 1 см^3 0,1 н. раствора хлорида железа (II) или сульфата железа (II), добавьте несколько капель 0,5 н. раствора сульфида натрия до образования осадка.

Наблюдения и выводы

1. Отметьте цвет образовавшихся осадков.
2. Составьте уравнения соответствующих молекулярных и ионно-молекулярных реакций.
3. Назовите полученные соли и классифицируйте их.

Теоретическая часть

Металлические изделия различного назначения – объекты, с которым постоянно соприкасается в работе инженер. Знание свойств металлов: физических, химических, конструкционных, электротехнических – неперенное условие инженерной квалификации.

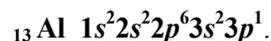
Металлы применяются в чистом виде и в виде сплавов.

Большая часть металлов – тяжелые. Свойства их исключительно разнообразны, что определяет сферу их применения и поведение при эксплуатации.

Наиболее широко применяемыми являются: из тяжелых металлов – *железо*, из легких – *алюминий*, а также их сплавы в качестве конструкционных материалов различного назначения.

Алюминий – элемент III группы главной подгруппы, 3 периода, относится к *p*-электронному семейству, является металлом.

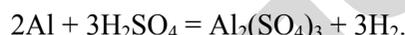
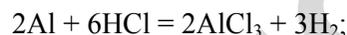
Электронная формула атома алюминия:



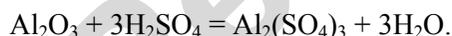
Алюминий в соединениях проявляет валентность, равную трем, его степень окисления постоянна и равна +3. Это обусловлено *sp*²-гибридизацией атомных орбиталей при возбуждении.

В обычных условиях алюминий покрыт сплошной и плотной оксидной пленкой Al₂O₃, которая очень прочно удерживается металлом и, несмотря на ее малую толщину (0,02–0,1 мкм), обладает достаточно большой прочностью, защищая металл от коррозии.

Алюминий – металл высокой химической активности ($\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,662 \text{ В}$). Поэтому алюминий способен вытеснять водород как из кислот, так и воды. Чистый алюминий устойчив к растворам кислот, но обычный технический растворяется в соляной и разбавленной серной кислоте с образованием солей алюминия и выделением водорода:



Этим реакциям предшествует растворение оксидной пленки, например:



На холоду концентрированная азотная и серная кислоты пассивируют алюминий, увеличивают толщину оксидной пленки (алюминий не растворяется). При нагревании же идет бурная реакция, сопровождающаяся восстановлением кислот соответственно до NO₂ и SO₂.

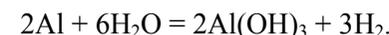
Разбавленную азотную кислоту алюминий восстанавливает до N₂O и даже до предельно возможной степени окисления азота (–3), как в N^{–3}H⁺¹₃.

Алюминий, его оксид и гидроксид проявляют амфотерные свойства, т. е. способны реагировать как с кислотами, так и со щелочами.

Алюминий растворяется в щелочах, причем сначала растворяется оксидная пленка:



Лишенный оксидной пленки металлический алюминий вступает в реакцию с водой, вытесняя из нее водород:

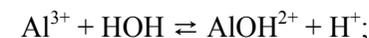


Образовавшийся на поверхности алюминия гидроксид алюминия в воде не растворим, но со щелочью взаимодействует с образованием комплексной соли натрия тетрагидроксоалюмината:

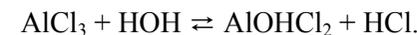


Гидроксид алюминия в воде нерастворим и является слабым электролитом. Поэтому водный раствор солей алюминия подвергаются гидролизу. Гидролиз протекает *по катиону*, при этом изменяется реакция среды (pH < 7, среда – кислая). Гидролиз протекает по первой ступени:

сокращенное ионно-молекулярное уравнение



молекулярное уравнение



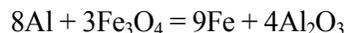
Присутствие катионов Al³⁺ в почве отчасти обуславливает вредную для растений обменную кислотность почвенного раствора.

Малая плотность, пластичность и устойчивость к коррозии обеспечили алюминию применение в авиа- и автопромышленности. В электротехнике алюминий заменил медь при изготовлении

проводов, так как обладает высокой электропроводностью. Используется он и для восстановления металлов из руд:

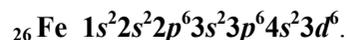


Алюминотермию, открытую Н.Н. Бекетовым в 1859 году, применяют для сварки металлических деталей. При этом смесь порошкообразного алюминия и оксида железа (II, III) Fe_3O_4 , называемую термитом, поджигают с помощью запала. В результате реакции:



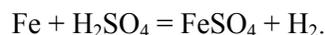
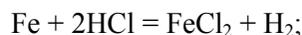
температура достигает 3000°C , получившееся железо находится в расплавленном виде и сваривает детали.

Железо – элемент VIII группы побочной подгруппы, 4 периода, относится к *d*-семейству, является металлом. У *d*-элементов идет заполнение предпоследнего энергетического уровня, поэтому валентными являются не только электроны последнего уровня, но и *d*-электроны предпоследнего уровня. Электронная формула атома железа:



Наиболее характерные степени окисления железа: +2, +3.

Железо – металл средней активности ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$). В электрохимическом ряду напряжений железо стоит перед водородом и способно вытеснять его из хлороводородной и разбавленной серной кислот. Железо растворяется в них с образованием солей железа (II):



Из азотной и концентрированной серной кислот железо не вытесняет водород. Эти кислоты выступают в роли окислителей, сами претерпевая восстановление. Степень восстановления кислоты зависит от ее концентрации и температуры. Так, в разбавленной азотной кислоте на холоде железо растворяется с образованием нитрата железа (II):



$$(\rho \leq 1,034 \text{ г/см}^3; \omega(\text{HNO}_3) \leq 6 \text{ \%});$$



$$(\rho \leq 1,115 \text{ г/см}^3; \omega(\text{HNO}_3) \leq 19,4 \text{ \%}).$$

В растворе азотной кислоты с массовой долей 25 % ($\rho \geq 1,152 \text{ г/см}^3$) и концентрированной серной кислоте при нагревании железо окисляется до Fe^{3+} :



Дымящая азотная и концентрированная серная кислота с массовой долей не менее 70 % на холоду пассивируют железо, покрывая его поверхность тонкой пленкой оксидов Fe_3O_4 . При нагревании образовавшиеся оксиды переходят в соли.

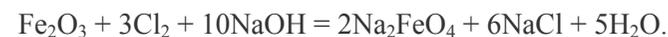
Оксид и гидроксид железа (II) FeO и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ обладают основными свойствами и с кислотами образуют соли.

Поскольку железу более свойственна степень окисления +3, соли железа (II) как в твердом состоянии, так и в растворах при стоянии на воздухе легко окисляются, переходя в соли железа (III). Это окисление протекает медленнее в кислой среде, которая препятствует гидролизу солей железа (II).

Оксид и гидроксид железа (III) Fe_2O_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ проявляют слабо выраженные основные свойства, еще более слабыми являются кислотные свойства. Например, гидроксид железа (III) способен растворяться не только в кислотах, но будучи свежеполученным, частично растворяется в горячих концентрированных растворах щелочей с образованием солей железистой кислоты HFeO_2 , называемых ферритами, например, феррит натрия NaFeO_2 . Таким образом, соединения железа (III) обладают **слабо выраженными амфотерными свойствами**.

Из горячих концентрированных щелочей свободное железо, хотя и медленно, но способно выделять водород, тогда как в обычных условиях железо не реагирует со щелочами.

При сплавлении оксида железа (III) со щелочами и сильными окислителями образуются соединения железа (VI), в частности, соли железной кислоты H_2FeO_4 , называемые ферратами, например, феррат натрия Na_2FeO_4 :



Вследствие неустойчивости железная кислота в свободном виде не получена.

Характерным свойством железа является его способность к комплексообразованию, что обусловлено незавершенностью предпоследнего электронного уровня.

Соли железа имеют практическое значение. Например, гептагидратсульфата железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ («железный купорос») – сельскохозяйственный ядохимикат.

Велико биологическое значение железа, так как оно входит в состав гемоглобина крови. Ионы железа участвуют в процессе переноса кислорода гемоглобином от легких к клеткам тканей и органов.

Железо необходимо и растениям: оно участвует в окислительно-восстановительных процессах, в кислородном обмене. При недостатке железа в почве растения заболевают, замедляется синтез хлорофилла, задерживаются их рост и развитие.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Поведение железа в растворах серной кислоты разной концентрации и при нагревании

Выполнение опыта (в вытяжном шкафу!)

Для испытания действия серной кислоты при комнатной температуре налейте в одну пробирку 1 см³ 2 н. раствора серной кислоты H_2SO_4 , в другую – столько же концентрированной ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) H_2SO_4 (*осторожно!*).

Внесите в каждую пробирку по микрошпателью железной стружки или опилки. Наблюдайте за протеканием реакций. Затем нагрейте пробирку с концентрированной серной кислотой H_2SO_4 (*соблюдать осторожность!*). Внесите в каждую пробирку по 3 капли 0,01 н. раствора роданида аммония (или роданида калия), которые образуют с ионами Fe^{3+} окрашенное в красный цвет соединение $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ роданид железа (III).

Наблюдения и выводы

1. В какой пробирке идет реакция взаимодействия железа при комнатной температуре: с разбавленной или концентрированной кислотой? Запишите молекулярное уравнение реакции и расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

2. В какой из пробирок образовалось окрашивание? Чем объяснить отсутствие окрашивания в другой пробирке?

Запишите молекулярное уравнение взаимодействия железа с концентрированной серной кислотой при нагревании и расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

Примечание: наблюдайте за появлением красной окраски внимательно, так как в кислой среде роданид железа (III) быстро разлагается.

3. В чем различие действия разбавленной и концентрированной серной кислоты на железо при разных температурах?

4. Какую степень окисления проявляет железо при взаимодействии:
– с разбавленной серной кислотой при комнатной температуре;
– концентрированной серной кислотой при нагревании?

Опыт 2. Поведение железа в растворах азотной кислоты с различной концентрацией и при нагревании

Выполнение опыта (в вытяжном шкафу!)

Для испытания действия на железо азотной кислоты HNO_3 при комнатной температуре налейте в две пробирки по 1 см³ растворов разбавленной HNO_3 с массовой долей 12 % и концентрированной – 25 % (*соблюдать осторожность!*).

Внесите микрошпателью в каждую пробирку железную стружку или опилки.

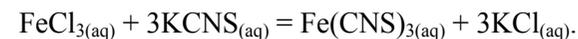
Нагрейте пробирку с раствором 25%-й HNO_3 (*соблюдать осторожность!*). Внесите в каждую пробирку по 3 капли 0,01 н. раствора роданида аммония NH_4CNS (KCNS) (см. опыт 1).

Наблюдения и выводы

1. Имеется ли различие в скорости течения реакций?
2. В какой пробирке образовалось окрашивание? Почему?
3. Чем объяснить отсутствие окрашивания в другой пробирке?
4. В чем различие действия на железо азотной кислоты разной концентрации при разной температуре?
5. Составьте и запишите уравнения реакций.

Опыт 3. Фотометрическое определение ионов железа (Fe^{3+}) в виде роданидного комплекса

Метод основан на том, что к кислому раствору, содержащему ионы трехвалентного железа, прибавляют раствор роданида аммония (или калия). При этом образуется *роданид железа (III)* и раствор окрашивается в *красный цвет*:



Измеряют степень окраски фотоколориметром КФК-2 или других марок (рис. 1) и по предварительно построенному калибровочному графику находят содержание ионов железа.

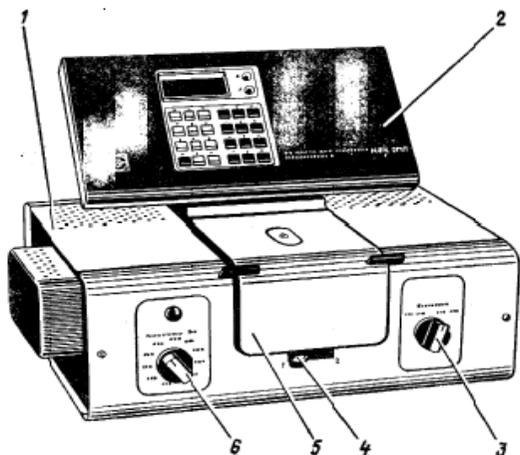


Рис. 1. Фотоколориметр КФК-2МП:

1 – колориметрический блок; 2 – вычислительный блок;
3 – ручка переключения фотоприемников; 4 – ручка ввода кюветы;
5 – крышка колориметрического блока; 6 – светофильтры

Выполнение опыта

1. Определение оптической плотности стандартных растворов

В мерных колбах на 25 см³ находятся пробы 0,20; 0,30; 0,45; 0,60; 0,90; 1,50; 2,25; 3,35; 5,00; 7,50; 10,00 см³ стандартного раствора. Прилейте в каждую колбу со стандартным раствором по 1 см³ азотной кислоты (разведенной дистиллированной водой в соотношении 1:1) и по 4 см³ роданида аммония (или калия). Долейте до метки дистиллированной водой, перемешайте (стандартный раствор и пробы готовит заранее лаборант).

Налейте в фотоколориметрическую кювету (10 мм) до метки стандартный раствор и измерьте его оптическую плотность на фотоколориметре с синим светофильтром $\lambda = 440$ нм.

Порядок работы на приборе следующий: после установления требуемой длины волны ручкой 1 установите минимальную чувствительность колориметра (рис. 1). Для этого ручку 2 («чувствительность») установите в положение «1» черной шкалы, ручку 3 («установка 100 грубо») – в крайнее левое положение.

В предварительно открытый кюветодержатель 4 установите кюветы с растворителем и со стандартным раствором. В световой пучок поместите кювету с растворителем.

Закройте крышку кюветного отделения.

Ручками 2 и 3 установите отсчет «0» по нижней шкале колориметра 5. Затем поворотом ручки 6 кювету с растворителем замените кюветой со стандартным раствором. Снимите отсчет по шкале оптической плотности. Измерения проводите 3–4 раза и окончательное значение определите как среднее арифметическое из полученных значений. Результаты измерений занесите в таблицу.

2. Определение оптической плотности исследуемого раствора

Перенесите 20 см³ исследуемого раствора (содержащего от 0,25 до 1 мг железа) в мерную колбу на 25 см³, подкислите 1 см³ азотной кислоты (1:1), прибавьте 4 см³ роданида аммония (или калия), доведите объем до метки дистиллированной водой и перемешайте (исследуемый раствор готовится заранее лаборантом).

Оптическую плотность раствора измерьте при тех же условиях, при которых измеряли ее для стандартных растворов (тот же светофильтр, при той же длине волны и та же толщина фотометрируемого слоя).

Наблюдения и выводы

1. Выполните соответствующие расчеты для определения содержания ионов железа Fe³⁺ в пробах стандартного раствора. Заполните таблицу.

№ пробы	Содержание стандартного раствора, см ³	Содержание ионов железа Fe ³⁺ , мг	Оптическая плотность раствора, D
1	0,20	0,020	
2	0,30	0,030	
3	0,45	0,045	
4	0,60	0,060	
5	0,90	0,090	
6	1,50	0,150	
7	2,25	0,225	
8	3,35	0,335	
9	5,00	0,500	
10	7,50	0,750	
11	10,00	1,000	

Лабораторная работа № 1.3

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ СВОЙСТВА

Цель работы:

- 1) закрепить теоретический материал по данной теме;
- 2) получить комплексные соединения и исследовать их свойства.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Что представляют собой комплексные соединения?
2. Какова структура комплексного соединения?
3. Как называется центральный ион (атом), вокруг которого координируются лиганды?
4. Какая связь осуществляется между ионом (атомом)-комплексообразователем и лигандами?
5. Что называется координационным числом и какие значения оно чаще всего принимает?
6. Какие ионы, молекулы входят во внутреннюю и внешнюю сферы?
7. Какие комплексы различают по знаку электрического заряда?
8. Чем определяется заряд комплексного иона?
9. Опишите поведение комплексных соединений в растворах.
10. Как протекает диссоциация комплексных соединений в растворах?
11. Какова роль и значение комплексных соединений?

Теоретическая часть

Комплексные (координационные) соединения – соединения определенного состава, образующиеся в результате координации ионов или нейтральных молекул ионом (атомом) химического элемента. Комплексные соединения состоят из центрального иона (атома)-комплексообразователя, вокруг которого координируются лиганды (нейтральные молекулы или анионы), причем число лигандов (координационное число) превышает число связей, которые может образовать центральный ион за счет своих неспаренных электронов.

Центральный ион (атом) с лигандами образует внутреннюю координационную сферу, которую при написании заключают

По полученным данным постройте калибровочный график: оптическая плотность D – ось ординат, содержание ионов железа в 25 см^3 – ось абсцисс. Содержание ионов железа на графике откладывайте в миллиграммах.

2. По калибровочному графику определите содержание (мг) ионов железа Fe^{3+} в исследуемом растворе.

3. Рассчитайте ошибки, используя истинное значение массы ионов железа в растворе: абсолютную и относительную.

Опыт 4. Отношение алюминия к разбавленным азотной и соляной кислотам

Выполнение опыта

В одну пробирку налейте 1 см^3 раствора соляной кислоты с массовой долей 12 %, в другую – 1 см^3 раствора азотной кислоты с массовой долей 12 %. Опустите в них алюминиевые проволоки или кусочки алюминия. Слегка подогрейте пробирку с раствором разбавленной азотной кислоты (*выполнять в вытяжном шкафу*).

Наблюдения и выводы

1. Какие газы выделяются?
2. Напишите уравнения происходящих окислительно-восстановительных реакций, расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.

Опыт 5. Получение гидроксида алюминия и изучение его амфотерных свойств

Выполнение опыта

Внесите в две пробирки по 10 капель 2 н. раствора хлорида алюминия и добавьте в каждую пробирку раствор гидроксида натрия с массовой долей 10 %. Добавлять надо по каплям, пока не появится студенистый осадок. Пробирки необходимо встряхивать.

В одну из пробирок к полученному осадку прилейте разбавленный раствор соляной кислоты с массовой долей 12 %, в другую – избыток раствора гидроксида натрия с массовой долей 10 %.

Наблюдения и выводы

1. Запишите молекулярные и ионно-молекулярные (полное и сокращенное) уравнения реакции получения гидроксида алюминия, взаимодействия гидроксида алюминия с соляной кислотой и избытком гидроксида натрия.

3. Сделайте вывод о свойствах, которые проявляет гидроксид алюминия.

в квадратные скобки. Химическая связь между ионом (атомом)-комплексообразователя и лигандами осуществляется по донорно-акцепторному механизму. Число лигандов, окружающих ион (атом) комплексообразователя, называют координационным числом, которое чаще всего принимает значения 2,4,6,8. Ионы, расположенные на более далеком расстоянии от центрального иона (атома), образуют внешнюю координационную сферу. Так, в комплексном соединении $K_3[Fe(CN)_6]$ ион Fe^{3+} – ион-комплексообразователь, ионы CN^- – лиганды, координационное число – 6, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ – внутренняя сфера, $3K^+$ – внешняя сфера.

Комплексные ионы могут быть: катионные $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, анионные $[Fe(CN)_6]^{3-}$, нейтральные $[Ni(CO)_4]^0$. Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой заряда иона-комплексообразователя и зарядов всех лигандов: $[Pt^{2+}(H_2O)^0(NH_3)_2^0OH^-]^+$.

Заряд внутренней сферы комплексного соединения представляет собой алгебраическую сумму зарядов образующих ее частиц. Например, величина и знак заряда комплекса $[Al(OH)_6]$ определяются следующим образом. Заряд иона алюминия равен +3, суммарный заряд шести гидроксид-ионов –6. Следовательно, заряд комплекса равен $(+3) + (-6) = -3$ и формула комплекса $[Al(OH)_6]^{3-}$. Заряд комплексного иона численно равен суммарному заряду внешней сферы и противоположен ему по знаку. Например, заряд внешней сферы $K_3[Fe(CN)_6]$ равен +3. Следовательно, заряд комплексного аниона равен –3. Заряд иона-комплексообразователя равен по величине и противоположен по знаку алгебраической сумме зарядов всех остальных частиц комплексного соединения. Отсюда, в $K_3[Fe(CN)_6]$ заряд иона железа равен +3, так как суммарный заряд всех остальных частиц комплексного соединения равен $(+3) + (-6) = -3$.

Основы номенклатуры комплексных соединений разработаны в классических трудах Вернера. В соответствии с ними в комплексном соединении вначале называют катион, а затем анион. Если соединение неэлектролитного типа, то его называют одним словом. Название комплексного иона пишется в одно слово.

Нейтральный лиганд называют так же, как и молекулу, а к лигандам-анионам добавляют в конце «о». Для координированной молекулы воды используют обозначение «аква-». Для обозначения числа одинаковых лигандов во внутренней сфере комплекса в качестве приставки перед названием лигандов используют греческие

числительные ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т. д. Лиганды перечисляют в алфавитном порядке. Название лиганда рассматривают как единое целое. После названия лиганда следует наименование центрального иона (атома) с указанием степени окисления, которую обозначают римскими цифрами в круглых скобках. Слово *аммин* (с двумя «м») пишется применительно к аммиаку. Для всех других аминов употребляется только одно «м».

Например,

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ – гексаминкобальта (III) хлорид;

$[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ – аквапентаминкобальта (III) хлорид;

$[Co(CH_3NH_2)_5Cl]Cl_2$ – пентаметиламинхлорокобальта (III) хлорид;

$[Pt(NH_3)_2Br_2]$ – диамминдибромоплатина (II).

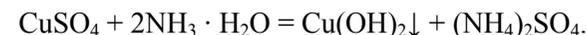
Если комплексный ион является анионом, то его латинское название имеет окончание «ат»:

$(NH_4)_2[PdCl_4]$ – аммоний тетрахлооропалладат (II);

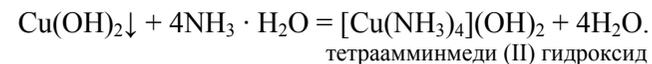
$K[Pt(NH_3)Br_5]$ – калий пентабромоамминплатинат (IV);

$K_2[Co(CNS)_4]$ – калий тетраданокобальтат (II).

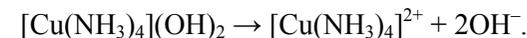
Образование комплексов происходит обычно в водном растворе путем координации лигандов (ионов, молекул) вокруг центрального иона (атома). Например, при смешивании раствора сульфата меди (II) и водного раствора аммиака вначале образуется осадок гидроксида меди (II):



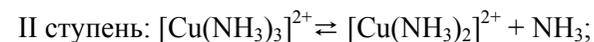
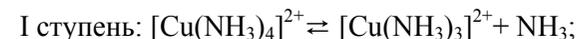
В избытке аммиака он растворяется с образованием окрашенного в ярко-синий цвет аммиачного комплекса меди (II):

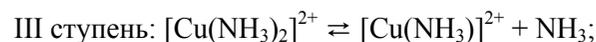


Комплексные соединения в растворах диссоциируют как сильные электролиты, например:



Комплексные ионы в растворе диссоциируют ступенчато и обратимо, как слабые электролиты:





Ступенчатая константа комплексообразования (K_n) – это константа равновесия какой-либо ступени реакции комплексообразования. Например, для реакции



константа образования запишется в виде

$$K_n = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]}.$$

Общая константа образования комплекса (β_n) равна отношению:

$$\beta_n = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}.$$

Константы образования комплекса являются количественной мерой химической прочности комплекса, мерой склонности иона(атома)-комплексообразователя и лигандов образовывать комплексы.

Комплексные соединения составляют наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ. К ним принадлежат многие металлорганические соединения.

Многие комплексные соединения – витамин B_{12} , гемоглобин, хлорофилл и другие – играют большую роль в физиологических и биохимических процессах. Комплексные соединения используются для дезактивации (в частности, связывания радионуклидов).

Экспериментальная часть

Опыт 1. Свойства аквакомплексов (кристаллогидратов).

Разрушение кристаллогидрата при нагревании

Выполнение опыта

Поместите в пробирку 1–2 микрошпателя кристаллического гексааквакобальта (II) хлорида $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ и осторожно нагрейте до изменения окраски. Затем охладите пробирку и добавьте несколько капель воды до достижения первоначальной окраски.

Наблюдения и выводы

1. Наблюдайте разрушение кристаллогидрата при нагревании. Отметьте изменение окраски.

2. Запишите уравнение реакции разложения гексааквакобальта (II) хлорида, учитывая, что при разложении образуется комплексное соединение кобальт (II) тетрахлоридокобальтат (II) $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$.

Опыт 2. Получение катионного комплекса

Выполнение опыта

Налейте в пробирку 5–6 капель 0,5 М раствора сульфата меди (II), после чего добавьте по каплям концентрированный раствор аммиака с массовой долей 25 %, встряхивая каждый раз пробирку для лучшего перемешивания содержимого.

Наблюдения и выводы

1. Обратите внимание на образование осадка при добавлении незначительного количества раствора NH_3 .
2. Отметьте цвет полученного после добавления избытка NH_3 раствора, обусловленный наличием комплексного иона меди.
3. Зная, что координационное число меди равно четырем, напишите формулу полученного комплексного соединения меди (аммиаката). Назовите полученное комплексное соединение.
4. Запишите молекулярное и ионно-молекулярные уравнения реакции взаимодействия сульфата меди (II) с раствором аммиака.
5. Составьте уравнения электролитической диссоциации полученной комплексной соли и комплексного иона. Запишите общую константу образования комплекса.

Опыт 3. Получение анионного комплекса (ацидокомплекса)

Выполнение опыта

К 3–4 каплям 0,5 М раствора нитрата висмута (III) прибавьте по каплям 0,1 М раствор йодида калия. Отметьте цвет образовавшегося осадка йодида висмута. Добавьте к осадку по каплям йодид калия до его полного растворения. Отметьте цвет раствора.

Наблюдения и выводы

1. Отметьте цвет полученного раствора.
2. Зная, что состав полученного комплексного соединения выражается эмпирической формулой $\text{KI} \cdot \text{BiI}_3$, напишите его координационную формулу. Назовите это комплексное соединение.
3. Составьте молекулярное и ионно-молекулярные уравнения реакции взаимодействия нитрата висмута и йодида калия.
4. Напишите уравнения электролитической диссоциации полученного комплексного соединения и комплексного иона. Запишите общую константу образования комплекса.

**Опыт 4. Обменная реакция в растворах комплексных соединений.
Взаимодействие калия гексацианоферрата (II)
с сульфатом меди (II)**

Выполнение опыта

В пробирку к 4–5 каплям 0,5 М раствора сульфата меди (II) добавьте такой же объем 0,5 М раствора калия гексацианоферрата (II) $K_4[Fe(CN)_6]$.

Наблюдения и выводы

1. Отметьте цвет образовавшегося осадка меди (II) гексацианоферрата (II).
2. Напишите молекулярное и ионно-молекулярные уравнения реакции обмена.

Опыт 5. Сравнение диссоциации двойной и комплексной солей

Выполнение опыта

В две пробирки налейте по 5–6 капель 0,1 М раствора двойной соли $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ (соль Мора). В одну пробирку к раствору соли Мора добавьте 5–6 капель 0,5 М раствора сульфида аммония $(NH_4)_2S$ (или сульфида калия, или сульфида натрия), во вторую – 0,5 М раствора хлорида бария.

Налейте в третью пробирку 5–6 капель 0,5 М раствора калия гексацианоферрата (II), добавьте 5–6 капель 0,5 М раствора сульфида аммония.

Наблюдения и выводы

1. Какие вещества выпадают в осадок при добавлении к соли Мора соответствующих солей?
2. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения их образования. На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывают эти реакции?
3. Учитывая результаты опыта, напишите уравнение электролитической диссоциации соли Мора.
4. Имеются ли в растворе комплексной соли калия гексацианоферрата (II) ионы железа (II)? Сделайте вывод на основании наблюдения за появлением осадка сульфида железа (II) FeS .
5. Запишите уравнение электролитической диссоциации комплексной соли.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Цель работы:

- 1) освоить технику титрования;
- 2) определить молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора щелочи.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Дайте определение истинного раствора.
2. Что выражает концентрация раствора?
3. Каковы основные способы выражения состава раствора?
4. Какой способ выражения концентрации раствора называется массовой долей?
5. Как определяется молярная доля растворенного вещества?
6. Какая концентрация называется молярной и каковы единицы ее измерения?
7. Чему равна молярная концентрация эквивалента вещества и каковы единицы ее измерения?
8. Дайте определение молярной концентрации раствора.

Теоретическая часть

Истинным раствором называется гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в определенных пределах без нарушения однородности системы. Например, двухкомпонентный раствор состоит из растворенного вещества и растворителя.

Основные способы выражения состава раствора.

1. Массовая доля растворенного вещества ω – безразмерная величина, равная отношению массы растворенного вещества $m(X)$ к массе раствора $m_{p-ра}$:

$$\omega = \frac{m(X)}{m_{p-ра}}$$

Массовая доля может быть выражена в процентах:

$$\omega = \frac{m(X)}{m_{p-ра}} \cdot 100\%$$

2. Молярная доля растворенного вещества χ – безразмерная величина, равная отношению количества растворенного вещества $n(X)$ к суммарному количеству всех веществ, входящих в состав раствора, в том числе и растворителя:

$$\chi = \frac{n(X)}{\sum n_i};$$

$$\sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n,$$

где n_i – количество вещества i -компонента.

Для двухкомпонентного раствора:

$$\chi = \frac{n(X)}{n(X) + n_{\text{р-ля}}},$$

где $n_{\text{р-ля}}$ – число моль растворителя.

Молярная доля может быть выражена в процентах:

$$\chi = \frac{n(X)}{\sum n_i} \cdot 100\%.$$

3. Молярная концентрация вещества C равна отношению количества растворенного вещества $n(X)$ к объему раствора $V_{\text{р-ра}}$:

$$C = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ра}}}.$$

Растворы различной молярности принято называть следующим образом: 1 М – одномолярный; 0,1 М – децимолярный. Единицы измерения молярной концентрации – моль/дм³.

4. Молярная концентрация эквивалента вещества C_3 , равна отношению количества эквивалентов вещества $n_3(X)$ к объему раствора $V_{\text{р-ра}}$:

$$C_3 = \frac{n_3(X)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(X)}{M_3(X) \cdot V_{\text{р-ра}}}.$$

37

Обозначение 1 н. относится к раствору с молярной концентрацией эквивалента, равной 1 моль/дм³.

5. Молярная концентрация вещества в растворе C_m (моль/кг) равна отношению количества вещества $n(X)$ к массе растворителя $m_{\text{р-ля}}$, выраженной в килограммах:

$$C_m = \frac{n(X)}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m_{\text{р-ля}}}.$$

Если два вещества (X_1 и X_2) реагируют в растворе, то молярные концентрации эквивалентов этих веществ и объемы их растворов (V_1 и V_2) связаны соотношением (закон эквивалентов):

$$C_3(X_1) \cdot V_1(X_1) = C_3(X_2) \cdot V_2(X_2).$$

Экспериментальная часть

На лабораторных столах имеются склянки с раствором щелочи (NaOH или KOH) разной (неизвестной) концентрации.

1. Чистую бюретку 2, закрепленную вертикально в штативе 1, заполните раствором соляной кислоты ($C_3(\text{HCl}) = 0,1$ н.) выше нулевого деления. Заливать раствор следует осторожно, пользуясь воронкой 4, немного приподнимая ее (рис. 1, а).

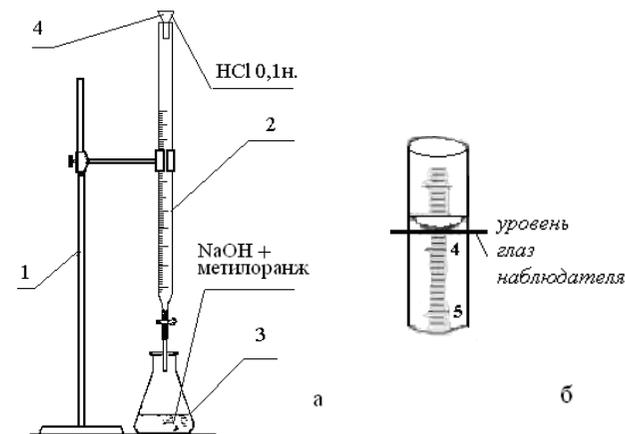


Рис. 1. Схема установки для титрования:
а) 1 – штатив; 2 – бюретка; 3 – коническая колба; 4 – воронка;
б) правильное наблюдение за мениском

38

Уровень кислоты должен быть на 0,5–1 см выше нулевого деления. Откройте кран и слейте избыток кислоты, заполните носик бюретки, чтобы в нем не было пузырьков воздуха. Затем установите уровень кислоты в бюретке по нижнему мениску на нулевом делении. При измерении глаз наблюдателя должен быть на одном уровне с нижним краем мениска (рис. 1, б).

2. В три чистые конические колбы отмерьте по 10 см³ раствора щелочи неизвестной концентрации ($V_{p-ра}$ (щелочи)). К раствору щелочи в колбах прибавьте по 2–3 капли метилоранжа. Заметьте, в какой цвет окрасился раствор. Колбу поставьте на покрытое белой бумагой основание штатива под носик бюретки.

3. Приступите к титрованию, прибавляя по каплям раствор соляной кислоты из бюретки, постоянно перемешивая круговыми плавными движениями, не убирая колбу из-под носика бюретки.

Область раствора, в которую попадает кислота, окрашивается в розовый цвет, переходящий при перемешивании в желтый. Добавлять раствор кислоты до тех пор, пока от одной капли кислоты раствор не примет исчезающую розовую окраску. На этом титрование следует закончить.

По числу делений бюретки определить объем раствора кислоты, израсходованной на нейтрализацию щелочи с точностью до 0,1 см³ (V_1).

Перед повторным титрованием заполните бюретку, начиная каждый раз отсчет с нулевого деления бюретки. Повторите титрование еще два раза, используя оставшиеся две колбы с раствором щелочи, определяя при этом V_2 и V_3 .

2. Результаты титрования запишите в таблицу.

Среда	Индикатор – метилоранж			
	Цвет раствора			
Кислая				
Нейтральная				
Щелочная				
Объем кислоты (см ³), израсходованный на титрование	$V_1 =$	$V_2 =$	$V_3 =$	$V_{cp\ p-ра} (HCl) =$

По окончании работы химическую посуду тщательно вымойте.

Наблюдения и выводы

1. По трем экспериментально определенным объемам раствора кислоты, израсходованным на титрование, найдите среднюю величину ($V_{cp\ p-ра} (HCl)$) и используйте ее для расчета концентрации (C_3) раствора щелочи с применением закона эквивалентов:

$$C_3(\text{щелочи}) \cdot V_{p-ра}(\text{щелочи}) = C_3(HCl) \cdot V_{cp\ p-ра}(HCl).$$

2. Сравните полученную молярную концентрацию эквивалента $C_3(\text{щелочи})_{опыт}$ исследуемого раствора с истинным значением – $C_3(\text{щелочи})_{ист}$ (данные преподавателя).

3. Определите абсолютную (Δ) и относительную (ε) ошибки опыта:

$$\Delta = | C_3(\text{щелочи})_{ист} - C_3(\text{щелочи})_{опыт} | ;$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta}{C_3(\text{щелочи})_{ист}} \cdot 100 \%.$$

Лабораторная работа № 1.5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Цель работы:

- 1) определить общую и временную жесткости исследуемой воды;
- 2) закрепить знания по способам умягчения воды.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Дайте определение понятия жесткости воды.
2. Какая бывает жесткость воды и какими солями она обусловлена?
3. Почему жесткую воду нельзя применять для генерации пара на тепловых и атомных электростанциях?
4. Какие методы применяют для умягчения жесткой воды?
5. Каким методом можно определить общую жесткость воды? В чем суть данного метода?
6. Как определяются жесткости воды – карбонатная и некарбонатная?

Теоретическая часть

Жесткость воды определяется содержанием миллимоль эквивалентов катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в дм^3 воды (ммоль/дм^3):

$$J_0 = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{M_3(\text{Ca}^{2+})V} + \frac{m(\text{Mg}^{2+})}{M_3(\text{Mg}^{2+})V},$$

где $m(\text{Ca}^{2+})$, $m(\text{Mg}^{2+})$ – массы двухзарядных катионов металлов, мг;
 $M_3(\text{Ca}^{2+})$, $M_3(\text{Mg}^{2+})$ – молярные массы эквивалентов катионов металлов, мг/ммоль;
 V – объем воды, дм^3 .

Различают жесткость **карбонатную** (временную) J_k , обусловленную содержанием в воде гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, и **некарбонатную** (постоянную) жесткость J_n , которая определяется присутствием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 .

Общая жесткость воды J_0 равна сумме карбонатной и некарбонатной жесткости:

$$J_0 = J_k + J_n.$$

По значению жесткости природную воду различают как:

- очень мягкую (J_0 до $1,5 \text{ ммоль/дм}^3$);
- мягкую (J_0 от $1,5$ до 4 ммоль/дм^3);
- средней жесткости (J_0 от 4 до 8 ммоль/дм^3);
- жесткую (J_0 от 8 до 12 ммоль/дм^3);
- очень жесткую (J_0 свыше 12 ммоль/дм^3).

Жесткость воды – один из технологических показателей, принятых для характеристики состава и качества воды. Жесткость воды J_0 хозяйственно-питьевых водопроводов не должна превышать 7 ммоль/дм^3 .

Вода, содержащая большое количество солей, обуславливающих жесткость, не пригодна для производственных нужд. Применение жесткой воды для паровых котлов приводит к образованию накипи на стенках, что уменьшает теплоотдачу и приводит к аварии.

Для умягчения воды применяют следующие методы:

- термический;
- реагентный;
- ионообменный;
- комбинированные.

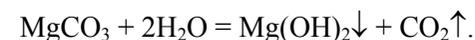
На первом этапе умягчения применяют методы осаждения: термический или реагентный, а на втором этапе для более глубокой очистки – методы ионного обмена. Термический метод основан на нагревании воды до кипения, при этом происходит образование осадка CaCO_3 :



При наличии в воде гидрокарбоната магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ процесс перехода в осадок при кипячении происходит в несколько стадий. Вначале образуется малорастворимый карбонат магния:



Эта соль при продолжительном кипячении подвергается гидролизу с образованием малорастворимого гидроксида магния:



Карбонатная жесткость снижается кипячением, однако полностью этим способом ее устранить невозможно.

4. Титрование проводите из бюретки медленно, по каплям, при постоянном перемешивании содержимого колбы, приливая к исследуемой пробе воды 0,1 н. раствор трилона Б. Титрование закончите при переходе розовой окраски индикатора в голубую от прибавления одной капли трилона Б. Титрование проведите три раза. Результаты титрований должны отличаться друг от друга не более, чем на $\Delta V = 0,1 \text{ см}^3$. Рассчитайте средний объем V_2 трилона Б, израсходованный на титрование.

Наблюдения и выводы

1. Результаты титрования запишите в таблицу.

Объем трилона Б, израсходованный на титрование (V_2), см^3	Молярная концентрация эквивалента трилона Б в растворе (C_3), моль/ дм^3	Объем исследуемой пробы воды (V_1), см^3	Общая жесткость воды (J_0), ммоль/ дм^3

2. Общую жесткость воды рассчитайте по формуле:

$$J_0 = \frac{V_2 \cdot C_3 \cdot 1000}{V_1}$$

Опыт 2. Определение карбонатной (временной) жесткости воды

Определение карбонатной жесткости основано на связывании ионов HCO_3^- кислотой в присутствии метилоранжа – кислотно-основного индикатора, изменяющего свою окраску от красной при $\text{pH} < 3,1$ до желтой при $\text{pH} > 4,4$. При титровании реакция нейтрализации

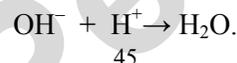


сопровождается побочной реакцией гидролиза аниона HCO_3^-



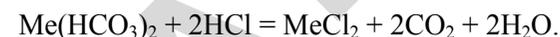
Реакции приводят к изменению pH среды. В точке перехода метиловый оранжевый имеет оранжевую окраску.

Поэтому при условии $J_{\text{к}} > 0$ вода имеет щелочную реакцию среды и метиловый оранжевый в ней окрашен в желтый цвет. При титровании такой воды 0,1 н. раствором HCl протекает реакция нейтрализации:



Ионы H^+ нейтрализуют количество ионов OH^- , эквивалентное концентрации иона HCO_3^- .

Молекулярное уравнение реакции при титровании:



Метилоранж в нейтральной среде имеет оранжевую окраску, поэтому титрование следует проводить до появления оранжевой (но не розовой) окраски.

Выполнение опыта

1. Заполните бюретку 0,1 н. раствором соляной кислоты.
2. Отмерьте 100 см^3 анализируемой воды и перелейте ее в коническую колбу.
3. Добавьте к исследуемой пробе воды 2–3 капли метилового оранжевого.
4. Титровать 0,1 н. раствором HCl из бюретки до перехода желтой окраски в оранжевую. Титрование проведите не менее трех раз. Результаты титрований должны отличаться друг от друга не более, чем на $\Delta V = 0,1 \text{ см}^3$. Рассчитайте средний объем V_2 соляной кислоты, израсходованный на титрование.

Наблюдения и выводы

1. Результаты титрования запишите в таблицу:

Объем раствора HCl , израсходованный на титрование (V_2), см^3	Молярная концентрация эквивалента раствора HCl (C_3), моль/ дм^3	Объем исследуемой пробы воды (V_1), см^3	Временная жесткость ($J_{\text{к}}$), ммоль/ дм^3

2. Карбонатную жесткость воды рассчитайте по формуле:

$$J_{\text{к}} = \frac{V_2 \cdot C_3 \cdot 1000}{V_1}$$

3. По результатам опытов 1 и 2 рассчитайте некарбонатную (постоянную) жесткость воды $J_{\text{н}}$ как разность между общей и карбонатной жесткостью:

$$J_{\text{н}} = J_0 - J_{\text{к}}.$$

Лабораторная работа № 1.6

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Цель работы:

- 1) установить влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции;
- 2) определить влияние концентраций исходных и конечных веществ на смещение равновесия обратимой реакции.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Какие реакции называются гомогенными и гетерогенными?
2. Охарактеризуйте понятие скорость химической реакции. От каких факторов она зависит?
3. Как формулируется и математически записывается закон действия масс для гомогенных реакций?
4. Каковы особенности применения закона действия масс для гетерогенных реакций?
5. Каков физический смысл константы скорости химической реакции и от каких факторов она зависит?
6. Как формулируется и математически записывается правило Вант-Гоффа?
7. Дайте определение температурного коэффициента Вант-Гоффа.
8. Какие молекулы называются активными и что такое энергия активации?
9. Какое состояние химической реакции называется равновесным?
10. Что характеризует константа равновесия, от каких факторов она зависит?
11. Сформулируйте принцип, который определяет направление смещения равновесия химической реакции.

Теоретическая часть

Химическая кинетика – учение о скорости химических реакций и химическом равновесии. Знание законов химической кинетики позволяет управлять процессами, имеющими место в самых разнообразных сферах производства: горением топлива, электролитическими реакциями, коррозией металлов, биоорганическими процессами и др.

4. Рассчитайте ошибки определения общей и карбонатной жесткости воды: абсолютную и относительную, используя полученные значения и истинные.

5. На основании проведенных исследований сделайте вывод о качестве исследуемой воды.

6. Запишите химические реакции умягчения воды, протекающие при использовании различных методов.

7. Рассчитайте массу карбоната натрия Na_2CO_3 , необходимую для умягчения 20 дм^3 воды, некарбонатная жесткость ($J_{\text{н}}$) которой равна (подставить полученное значение) и обусловлена присутствием хлорида кальция CaCl_2 .

Скорость химической реакции – изменение концентрации исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени (для гомогенной реакции) или изменение количества вещества на единице поверхности раздела фаз в единицу времени (для гетерогенной реакции). Размерность скорости гомогенной реакции – моль/(дм³·с), гетерогенной – моль/(см²·с).

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, присутствия катализатора и т. д.

Зависимость скорости от концентрации веществ описывается законом действия масс: *при постоянной температуре скорость гомогенной химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.*

В общем виде для реакции



скорость реакции записывается так:

$$v_{\text{пр}} = k C^m(A) \cdot C^n(B),$$

где $v_{\text{пр}}$ – скорость прямой химической реакции, моль/(дм³·с);

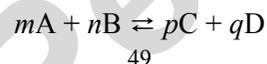
k – коэффициент пропорциональности (константа скорости);

$C(A)$ и $C(B)$ – молярные концентрации исходных веществ, моль/дм³;

m и n – стехиометрические коэффициенты.

При гетерогенных реакциях концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции, поэтому их не включают в выражение закона действия масс.

Химическое равновесие – это такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны. Состояние равновесия в обратимых химических реакциях характеризуется **константой равновесия** (K_c), которое определяется как отношение произведения концентраций продуктов, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, к произведению концентраций исходных веществ, также возведенных в соответствующие степени. Для обратимой гомогенной реакции



49

константа химического равновесия равна:

$$K_c = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n},$$

где $[C]$, $[D]$, $[A]$, $[B]$ – равновесные молярные концентрации веществ, моль/дм³;

m , n , p , q – стехиометрические коэффициенты.

Константа химического равновесия зависит от природы реагирующих веществ и от температуры. Концентрации реагирующих веществ, при которых устанавливается равновесие, называются **равновесными**. Чем больше значение константы равновесия химической реакции, тем больше выход ее продуктов.

Изменение внешних условий (концентрации, температуры, давления) вызывает смещение химического равновесия и переход в новое равновесное состояние. Направление смещения химического равновесия определяется **принципом Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, производить какое-либо внешнее воздействие (изменить температуру, давление, концентрацию), то в этой системе самопроизвольно возникают процессы, стремящиеся ослабить произведенное воздействие.*

Экспериментальная часть

Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции в гомогенной системе

Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой протекает по уравнению:



Выполнение опыта

Предварительно проделайте качественный опыт: в пробирку налить 5–10 капель 2 н. раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и добавить 1–2 капли 2 н. раствора серной кислоты. Наблюдайте появление слабой опалесценции и дальнейшее помутнение раствора от выпавшей свободной серы.

50

Приготовьте три раствора тиосульфата натрия различной концентрации. Для этого возьмите три пробирки (рис. 1): в первую пробирку внесите 3 капли 2 н. раствора тиосульфата натрия и 9 капель воды; во вторую – 6 капель 2 н. раствора тиосульфата натрия и 6 капель воды; в третью – 12 капель 2 н. раствора тиосульфата натрия.

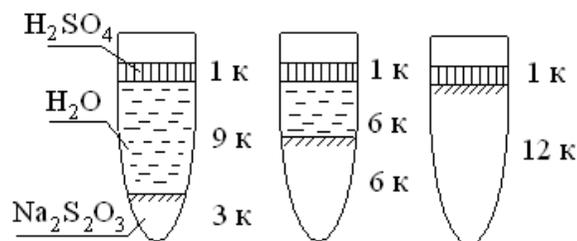


Рис. 1. Схема проведения опыта 1

Таким образом, в одинаковых объемах будет содержаться разное число моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В первую пробирку добавьте 1 каплю 2 н. раствора серной кислоты и одновременно замерьте время, прошедшее с момента добавления кислоты до появления в растворе заметной опалесценции. Также добавьте по 1 капле 2 н. раствора серной кислоты по очереди во вторую и третью пробирки, замерив время до появления опалесценции. Данные опыта внесите в таблицу.

№ пробирки	Объем реагентов (V), число капель			Концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (C), моль/дм ³	Время реакции (τ), с	Скорость реакции (ν), моль/(дм ³ ·с)
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 2 н.	H_2O	H_2SO_4 2 н.			
1	3	9	1	0,25		
2	6	6	1	0,5		
3	12	–	1	1		

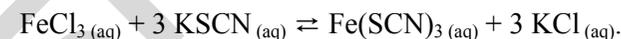
Наблюдения и выводы

1. Рассчитайте скорости реакции при различных концентрациях $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
2. По полученным данным постройте график зависимости скорости реакции от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: на оси абсцисс откладывать

концентрацию, на оси ординат – скорость реакции, соблюдая линейный масштаб величин по обеим осям.

Опыт 2. Влияние изменения концентраций исходных веществ и продуктов реакции на равновесие гомогенной системы

Смещение равновесия обратимой реакции между хлоридом железа (III) и роданидом калия KSCN:



Выполнение опыта

В четыре пробирки внесите по 5–7 капель разбавленного 0,0025 н. раствора хлорида железа (III) FeCl_3 и такое же количество разбавленного раствора роданида калия KSCN. Одну пробирку с полученным раствором сохраните для сравнения результатов опыта (эталон).

В остальные пробирки добавьте следующие реактивы: в первую – одну каплю концентрированного раствора роданида калия, во вторую – одну каплю концентрированного раствора хлорида железа (III), в третью – несколько кристалликов хлорида калия KCl (рис. 2).

Сравнить интенсивность окраски полученных растворов с интенсивностью окраски эталона.

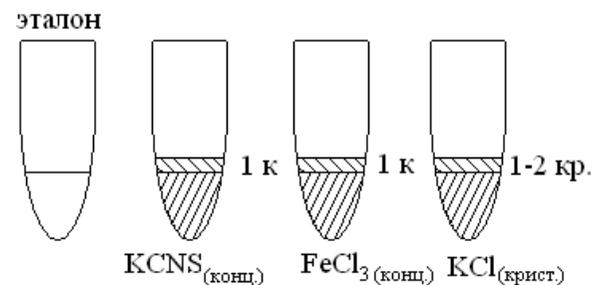


Рис. 2. Схема проведения опыта 2

Наблюдения и выводы

1. Какие вещества находятся в исследуемом растворе в момент равновесия?
2. Какое вещество придает раствору красную окраску?

3. Как изменяется интенсивность окраски раствора, и в каком направлении смещается равновесие данной системы при добавлении:

- концентрированного раствора хлорида железа (III),
- концентрированного раствора роданида калия,
- кристаллов хлорида калия?

4. Проанализируйте смещение равновесия данной реакции, используя принцип Ле Шателье. Сделайте вывод: соответствуют ли теории наблюдения в опыте?

5. Запишите выражение константы равновесия предложенной реакции, укажите ее физический смысл.

Лабораторная работа № 1.7

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Цель работы:

- 1) определить теплоту растворения соли;
- 2) определить теплоту гидратообразования сульфата меди.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Какие бывают системы? Охарактеризуйте замкнутую, открытую и изолированную системы.
2. Какими параметрами характеризуют состояние системы?
3. Что такое внутренняя энергия системы и можно ли определить ее абсолютное значение?
4. Какая функция состояния системы называется энтальпией?
5. Как формулируется закон Гесса и каково его значение?
6. Дайте определение стандартной энтальпии образования вещества. Каковы единицы ее измерения?
7. Дайте определение теплового эффекта химической реакции.
8. Что называется абсолютной стандартной энтропией вещества и в каких единицах она измеряется?
9. Как определяется изменение энтропии химической реакции?
10. Каким соотношением связано изменение энергии Гиббса с энтальпией и энтропией реакции?
11. Каково условие самопроизвольного протекания химических процессов?
12. Какие термодинамические процессы сопровождают растворение кристаллических солей?
13. Дайте определение теплоты растворения соли.
14. Охарактеризуйте понятие «теплота гидратообразования».

Теоретическая часть

При химических превращениях происходят глубокие качественные изменения в системе, которые сопровождаются поглощением или выделением энергии в различных формах. В большинстве случаев этой энергией является теплота.

Химические процессы, протекающие с выделением теплоты, называются экзотермическими, а с поглощением теплоты – эндотермическими.

Теплоты химических превращений, протекающих при постоянных значениях объема и температуры (изохорно-изотермический процесс) или при постоянных значениях давления и температуры (изобарно-изотермический процесс), отнесенные к числу моль взаимодействующих веществ, соответствующих уравнению реакции, называются тепловыми эффектами реакций. Раздел химической термодинамики, изучающей тепловые эффекты реакций, называется *термохимией*.

Тепловой эффект образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 101 кПа (стандартные условия), называют *стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества* и обозначают $\Delta_f H^0_{298}(X)$. Эти величины для нескольких тысяч веществ определены и сведены в справочники. Энтальпию образования простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 101 кПа, принимают равной нулю.

Основным законом термохимии является закон Гесса *тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути реакции, то есть от числа и характера промежуточных стадий*.

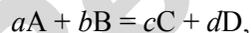
Термохимические расчеты проводят, используя термохимические уравнения, т. е. уравнения химических реакций с указанием теплового эффекта $\Delta_r H^0_{298}$ и агрегатного состояния всех веществ, например:



Согласно следствию из закона Гесса, *тепловой эффект (изменение энтальпии) химической реакции при стандартных условиях ($\Delta_r H^0_{298}$) равен сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции ($\sum \Delta_f H^0_{298}$ (продуктов реакции)) за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ ($\sum \Delta_f H^0_{298}$ (исходных веществ)) с учетом стехиометрических коэффициентов (n_i, n_j):*

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum n_i \Delta_f H^0_{298} (\text{продуктов реакции}) - \sum n_j \Delta_f H^0_{298} (\text{исходных веществ}).$$

Если химическую реакцию записать в общем виде



то тепловой эффект рассчитывается по уравнению

$$\Delta_r H^0_{298} = [c\Delta_f H^0_{298}(C) + d\Delta_f H^0_{298}(D)] - [a\Delta_f H^0_{298}(A) + b\Delta_f H^0_{298}(B)].$$

Растворение кристаллических солей представляет собой сложный физико-химический процесс, зависящий от природы растворимого вещества и растворителя, температуры и концентрации раствора.

При растворении соли в растворителе протекают два основных процесса: *эндотермический* – связанный с разрушением кристаллической решетки соли молекулами растворителя ($\Delta_{\text{разр кр реш}} H^0_{298} > 0$), и *экзотермический* – обусловленный химическим взаимодействием частиц растворенного вещества (молекул, ионов) с молекулами растворителя и образованием сольватированных частиц ($\Delta_{\text{сольв}} H^0_{298} < 0$). Если в качестве растворителя используется вода, то образующиеся частицы называются гидратированными, а тепловой эффект обозначается $\Delta_{\text{гидр}} H^0_{298}$.

В зависимости от того, энергетический эффект какого процесса преобладает по абсолютной величине при растворении соли, раствор будет охлаждаться или нагреваться.

Теплота растворения соли ($\Delta_{\text{раст}} H^0_{298}$) представляет собой алгебраическую сумму изменений энтальпий разрушения кристаллической решетки соли молекулами растворителя ($\Delta_{\text{разр кр реш}} H^0_{298}$) и изменений энтальпий образования сольватированных частиц – сольватации ($\Delta_{\text{сольв}} H^0_{298}$):

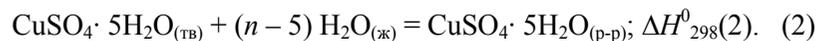
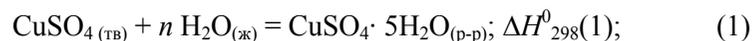
$$\Delta_{\text{раст}} H^0_{298} = \Delta_{\text{разр кр реш}} H^0_{298} + \Delta_{\text{сольв}} H^0_{298}.$$

Количественно процесс растворения солей оценивается стандартной теплотой растворения $\Delta_{\text{раст}} H^0_{298}$ – изменением энтальпии при растворении одного моля соли в большом количестве молей растворителя.

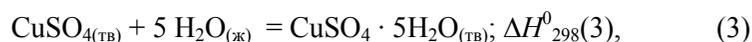
Теплотой гидратообразования называется количество тепла, которое выделяется при образовании одного моля твердого кристаллогидрата из твердой безводной соли и соответствующего количества воды.

Теплоту образования кристаллогидратов непосредственно опытным путем определить невозможно. Ее находят расчетным путем, используя закон Гесса, по калориметрическим данным теплот растворения безводной соли и кристаллогидрата в больших количествах воды.

Установим связь между теплотой образования кристаллогидрата сульфата меди и теплотами растворения безводного CuSO_4 и кристаллогидрата сульфата меди:



Вычитая из уравнения 1 уравнение 2, получим:



тогда

$$\Delta H^0_{298}(3) = \Delta H^0_{298}(1) - \Delta H^0_{298}(2).$$

Измерив опытным путем $\Delta H^0_{298}(1)$ и $\Delta H^0_{298}(2)$, можно рассчитать теплоту гидратообразования сульфата меди (II).

Экспериментальная часть

Опыт 1. Определение теплоты растворения соли

Выполнение опыта

Получите у лаборанта соль с заданной массой, запишите в отчет массу соли $m_{\text{соли}}$ и массу стеклянных частей прибора $m_{\text{ст}}$ (указана на штативе калориметра).

Работа проводится на приборе калориметре, схема которого изображена на рис. 1. На металлическом основании 5 калориметра установлена стойка 1 с кронштейнами для крепления термометра и электродвигателя мешалки 3.

Основными частями калориметра являются три емкости 4 – стаканы, вставленные один в другой. Внутренний стакан предназначен для растворения соли, два других – для термоизоляции. В крышке калориметра имеются три отверстия: для термометра 2, воронки 6 и мешалки 7.

Отмерьте цилиндром и влейте через воронку во внутренний стакан калориметра 200 см³ дистиллированной воды, после чего воронку замените на другую – для сыпучих материалов.

Включите мешалку и произведите 5–6 измерений температуры воды до ее постоянного значения с интервалом 0,5 мин. Продолжая измерение температуры через каждые полминуты, всыпьте в воду подготовленную навеску соли и произведите 15–20 измерений температуры. Данные внесите в таблицу.

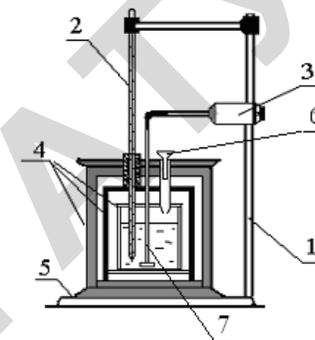


Рис. 1. Схема калориметра

Результаты измерений

τ , мин									
t , °C									

Наблюдения и выводы

1. По полученным данным постройте график $t = f(\tau)$, откладывая на оси абсцисс время τ (мин), а на оси ординат температуру t (°C), например, как на рис. 2, а.

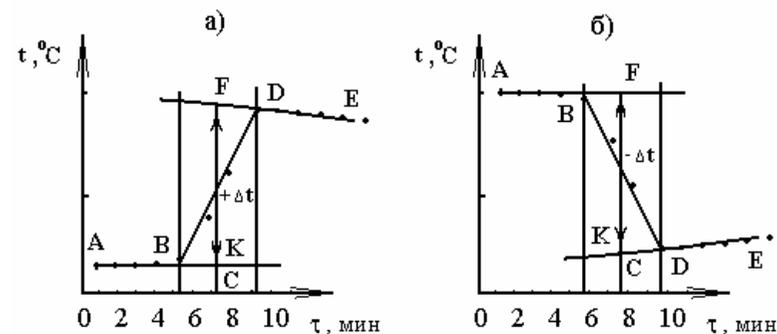


Рис. 2. Графический метод определения изменения температуры во время калориметрического опыта:

а – экзотермическое растворение; б – эндотермическое растворение

Весь калориметрический процесс делится на три периода:

- 1) предварительный;
- 2) главный – процесс растворения соли;
- 3) заключительный.

После отображения всех опытных данных при экзотермическом растворении на графике получается кривая АВДЕ, где АВ – предварительный период, ВД – главный, ДЕ – заключительный. Время главного периода разделите пополам (точка С). Из точки С восстановите перпендикуляр и произведите экстраполяцию прямолинейных участков АВ и ДЕ на этот перпендикуляр. Отрезок между точками КF, выраженный в градусах, есть изменение температуры Δt , вызванное процессом. Аналогично строится график при эндотермическом растворении соли (рис. 2, б).

2. На основании полученных данных рассчитайте количество теплоты Q , выделившейся или поглощенной в калориметре в процессе растворения соли

$$Q = [C_{\text{ст}} \cdot m_{\text{ст}} + C_{\text{р-ра}} \cdot (m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{соли}})] \cdot \Delta t,$$

где $m_{\text{ст}}$ – масса стеклянных частей прибора, г;

$C_{\text{ст}}$ – удельная теплоемкость стекла, равная 0,753 Дж/(г · К);

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса воды, г;

$m_{\text{соли}}$ – масса соли, г;

$C_{\text{р-ра}}$ – удельную теплоемкость раствора считать равной 4,18 Дж/(г·К);

Δt – изменение температуры при растворении соли.

3. Рассчитайте стандартную теплоту растворения соли $\Delta_{\text{раст}}H^0_{298}$ по формуле, кДж/моль:

$$\Delta_{\text{раст}}H^0_{298} = -\frac{Q \cdot M_{\text{соли}}}{m_{\text{соли}} \cdot 1000};$$

где $M_{\text{соли}}$ – молярная масса соли, г/моль.

4. Полученный результат сравните с теоретически рассчитанным значением $\Delta_{\text{раст}}H^0_{298}$ соли и рассчитайте абсолютную и относительную ошибки опыта.

Опыт 2. Определение теплоты гидратообразования сульфата меди (II)

Выполнение опыта

По методике, предложенной в опыте 1, определить $\Delta H^0_{298}(1)$ реакции (1) и $\Delta H^0_{298}(2)$ реакции (2) и рассчитайте теплоту гидратооб-

разования CuSO_4 . Для проведения опыта получить у лаборанта две навески: первую – 7,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, вторую – 4,5 г безводной соли CuSO_4 .

Для растворения безводной соли CuSO_4 отмерьте цилиндром 300 см³ воды, а для растворения навески 7,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 297 см³. Разница в 3 г соответствует количеству воды, которое содержится в 7,5 г кристаллогидрата.

Наблюдения и выводы

Методика расчета теплот растворения безводной соли и кристаллогидрата аналогична рассмотренной в опыте 1.

Рассчитайте теоретическое значение $\Delta H^0_{298}(3)$ по справочным данным и сравните его с опытным. Определите относительную ошибку опыта.

Модуль 2. РАСТВОРЫ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Студент должен знать:

а) понятия: раствор, осмос, неэлектролит, электролит, электролитическая диссоциация, суспензия, эмульсия, поверхностно-активное вещество; степень окисления, электродный потенциал, электродвижущая сила, гальванический элемент, коррозия металлов, коррозионный гальванический элемент, анодный процесс, катодная деполяризация, электролиз, потенциал разложения, перенапряжение;

б) характеристику: термодинамики процесса растворения и электролитической диссоциации, законов Вант-Гоффа и Рауля, криоскопической и эбуллиоскопической постоянной, изотонического коэффициента, сорбционных процессов, гетерогенных дисперсных систем, коллоидных растворов; окислительно-восстановительной реакции, метода электронного баланса, возникновения электродного потенциала, ряда напряжений металлов, формулы Нернста, работы гальванического элемента, видов и типов коррозии, механизма электрохимической коррозии, метода защиты металлов от коррозии, электролиза расплавов и растворов, последовательностей восстановления катионов и окисления анионов, электролиза с растворимым анодом, законов электролиза, выхода по току, работы свинцового аккумулятора;

в) прогнозирование: свойств растворов в зависимости от типа химической связи в веществах, изменения реакции среды при гидролизе; возможности протекания токообразующей реакции в гальваническом элементе, оптимального метода защиты металла при различных типах коррозии, получения металла методом катодного восстановления, получения гальванического покрытия;

уметь: составлять конспект, осуществлять сравнительный анализ свойств растворов неэлектролитов и электролитов, решать задачи с использованием различных концентраций, определять величины: концентраций, жесткости воды, осмотического давления,

температур замерзания и кипения растворов; писать уравнения гидролиза солей, применять метод титрования для определения концентрации раствора и жесткости воды; определять потенциал металла при нестандартной концентрации его ионов, составлять электрохимические схемы гальванического элемента и коррозионного, записывать электродные процессы: в гальваническом элементе, при коррозии металла и электролизе, определять ЭДС гальванического элемента, осуществлять сравнительный анализ химических источников тока, решать задачи с применением законов электролиза, работать в малой группе;

формировать базовые умения и компетенции.

Лабораторная работа № 2.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ АНТИФРИЗА

Цель работы:

- 1) определить температуру замерзания антифриза;
- 2) на практике убедиться, что растворы замерзают при температурах ниже, чем температура замерзания чистого растворителя.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Что такое антифриз и каким требованиям он должен удовлетворять?
2. Какие вещества могут входить в состав антифриза?
3. На чем основано действие антифризов?
4. Как формулируется и математически записывается криоскопический закон Рауля?
5. Почему раствор закипает при более высокой температуре, а замерзает при более низкой по сравнению с чистым растворителем?

Теоретическая часть

Обменные процессы в живых организмах, а также большинство процессов в промышленности и сельском хозяйстве протекают в водных растворах, что предопределяет необходимость знания характеристик и законов, лежащих в основе их описания.

Антифриз – раствор, температура замерзания которого ниже температуры замерзания чистого растворителя, на основе которого приготовлен данный раствор. Антифризы применяются в системах охлаждения автомобильных, авиационных и тракторных двигателей при температуре окружающего воздуха от -75 до 0 °С.

Антифризы должны удовлетворять следующим требованиям: иметь высокую теплопроводность, низкую температуру замерзания, не вызывать коррозию металлических деталей в системе охлаждения, быть негорючими, неядовитыми и дешевыми.

Антифризы получают путем растворения в воде некоторых органических веществ (например, этиленгликоля, глицерина, этанола и др.)

и антикоррозийных добавок: декстрина (1 г/дм³), гидроортофосфата натрия ($2,5$ – $3,5$ г/дм³ Na_2HPO_4). Гидроортофосфат натрия защищает от коррозии чугунные, стальные, медные и латунные детали; декстрин – свинцово-оловянные припои, алюминий и медь.

Маркировка антифризов связана с температурой их замерзания. Для зон с умеренным климатом рекомендуется антифриз А-65 и др.

Наиболее распространенным антифризом в настоящее время является водный раствор этиленгликоля ($\text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$) с соответствующими добавками. Этиленгликоль – бесцветная вязкая жидкость с температурой кипения $+198$ °С (при $101,3$ кПа), температурой замерзания -12 °С.

Действие антифризов подчиняется криоскопическому закону Рауля, согласно которому понижение температуры замерзания (кристаллизации) раствора $\Delta T_{\text{зам}}$ определяется как разность между температурой замерзания чистого растворителя (T_0) и температурой замерзания раствора ($T_{\text{зам р-ра}}$) прямо пропорционально молярной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_0 - T_{\text{зам р-ра}} = K_T \cdot C_m = K_T \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m_{\text{р-ля}}},$$

где T_0 – температура замерзания чистого растворителя (воды);

$T_{\text{зам р-ра}}$ – температура замерзания раствора;

C_m – молярная концентрация растворенного вещества, моль/кг;

$m(X)$ – масса растворенного вещества, г;

$M(X)$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя (воды), г;

K_T – криоскопическая постоянная (для воды $K_T = 1,858 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Экспериментальная часть

Выполнение опыта

Для определения температуры замерзания применяют прибор, называемый криоскопом. Его схема приведена на рис. 1.

Прибор состоит из реакционной пробирки 1, куда помещается исследуемый раствор. Пробирка закрывается пробкой, в которую вставляются термометр 2 (с ценой деления $0,01$ – $0,1$ °С) и мешалку 3 – проволоку с кольцом на нижнем конце. Реакционная пробирка

с термометром и мешалкой помещается в пробирку-термостат 4 и вставляется в стакан 5 с охлаждающей смесью. В качестве охлаждающей смеси используется раствор хлорида натрия.

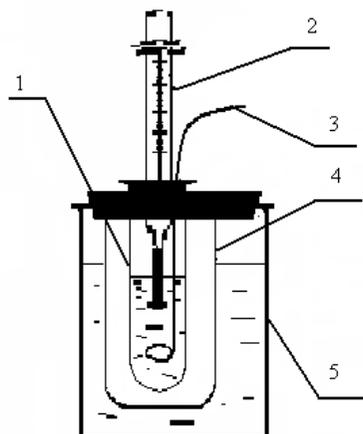


Рис. 1. Схема криоскопа

Для проведения эксперимента следует достать из прибора пробирку 1, вынуть пробку с термометром 2 и мешалкой 3 и налить в пробирку 10 см^3 исследуемого раствора. Закрывать пробирку пробкой с термометром и мешалкой и тщательно перемешать раствор. Опустить пробирку с раствором в охлаждающую смесь и, непрерывно помешивая мешалкой раствор, наблюдать за изменением его температуры.

Наблюдения и выводы

1. Начиная примерно с $+4 \text{ }^\circ\text{C}$, отмечайте показания термометра через каждые 10 секунд. Полученные данные занесите в таблицу.

Температурные данные

$\tau, \text{с}$	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$t, \text{ }^\circ\text{C}$										

2. Постройте график зависимости температуры раствора от времени – кривую охлаждения (рис. 2, а, б).

3. Определите по графику температуру замерзания раствора.

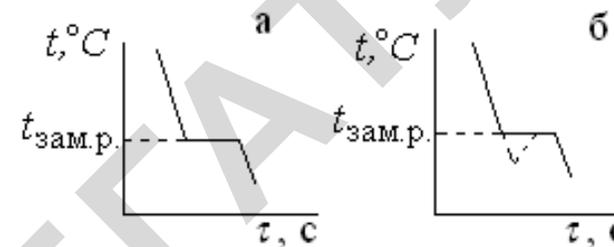


Рис. 2. Кривая охлаждения

4. Используя криоскопический закон Рауля, рассчитайте теоретическую температуру замерзания раствора антифриза. Растворенное вещество и его концентрацию называет преподаватель. Температуру замерзания чистой воды (растворителя) принять равной $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

5. Найдите абсолютную и относительную погрешности эксперимента.

Лабораторная работа № 2.2

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Цель работы:

- 1) закрепить теоретические знания по типам реакции гидролиза;
- 2) приобрести навыки определения реакции среды (рН) экспресс-методом и с помощью рН-метра.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Что называют ионным произведением воды, чему оно равно и от чего зависит?
2. Какой показатель характеризует количественно реакцию среды? Что такое рН?
3. Что называют процессом гидролиза солей?
4. Какие соли подвергаются гидролизу?
5. В каких случаях наблюдается ступенчатый гидролиз? Как он протекает?
6. Каков характер среды при гидролизе по катиону?
7. Какая реакция среды создается в растворе при гидролизе по аниону?
8. Что определяет реакцию среды при гидролизе солей, образованных слабым гидроксидом и слабой кислотой?
9. Как практически можно определить реакцию среды в результате гидролиза соли?

Теоретическая часть

Гидролизом солей называют процесс обменного взаимодействия соли с водой, приводящий к образованию слабого электролита и изменению реакции среды (рН).

Результатом гидролиза является, как правило, смещение химического равновесия процесса электролитической диссоциации воды:



в упрощенном виде $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Произведение молярных концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде называют *ионным произведением воды*. При 25 °С ионное произведение воды является величиной постоянной:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Для характеристики концентрации ионов водорода введена особая единица, называемая водородным показателем. Обозначается она рН и равна отрицательному десятичному логарифму молярной концентрации ионов гидроксония (водорода):

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+], \text{ или } \text{pH} = -\lg [\text{H}^+].$$

Аналогично отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксид-ионов называют гидроксильным показателем и обозначают рОН:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Тогда ионное произведение воды $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Реакцию среды можно показать через рН и рОН:

а) для раствора, в котором:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \text{ – среда нейтральная, тогда } \text{pH} = \text{pOH} = 7;$$

б) для раствора, в котором

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \text{ – среда кислая, тогда } \text{pH} < 7; \text{pOH} > 7;$$

в) раствор с концентрациями

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] \text{ – среда щелочная, тогда } \text{pH} > 7; \text{pOH} < 7.$$

Гидролизу подвергаются только те соли, в состав которых входят ионы слабых электролитов: катионы слабых оснований или анионы слабых кислот.

Соли в зависимости от силы кислоты и основания их образующих делят на четыре типа:

- а) соль образована сильной кислотой и сильным основанием;
- б) соль образована сильной кислотой и слабым основанием;
- в) соль образована слабой кислотой и сильным основанием;
- г) соль образована слабой кислотой и слабым основанием.

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются. Равновесие диссоциации воды не нарушается, и среда таких солей остается нейтральной (рН = 7).

В реакцию с водой вступают катионы слабых гидроксидов и анионы слабых кислот. Если эти ионы многозарядны Me^{n+} или A^{n-} (например, Fe^{3+} , Cu^{2+} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} и др.), то в результате гидролиза

образуется гидроксокаation ($\text{MeOH}^{(n-1)+}$ или гидроанион ($\text{HA}^{(n+)-}$) (первая ступень гидролиза).

Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием, подвергаются гидролизу **по катиону**. Например, гидролиз сульфата меди (II) – соль образована сильной кислотой H_2SO_4 и слабым основанием $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Диссоциация молекулы электролита на ионы протекает по уравнению

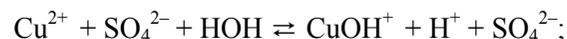


Гидролиз сульфата меди (II) описывается следующими уравнениями:

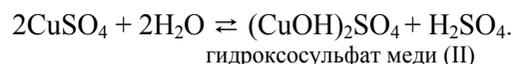
а) сокращенное ионно-молекулярное (по I ступени, так как основание двухкислотное)



б) полное ионно-молекулярное

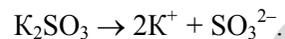


в) полное молекулярное



Гидролиз по катиону приводит к связыванию гидроксид-ионов воды и накоплению ионов водорода, образуя кислую среду ($\text{pH} < 7$).

Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием, подвергаются гидролизу **по аниону**. Например, сульфит калия – соль образована сильным основанием KOH и слабой двухосновной кислотой H_2SO_3 . Диссоциация молекулы электролита на ионы протекает по уравнению

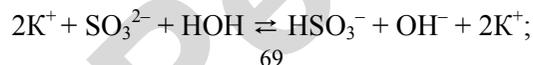


Гидролиз сульфита калия описывается следующими уравнениями:

а) сокращенное ионно-молекулярное



б) полное ионно-молекулярное

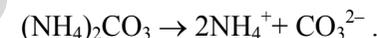


в) полное молекулярное



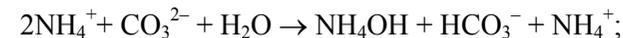
Гидролиз по аниону приводит к связыванию ионов водорода воды и накоплению гидроксид-ионов, образуя щелочную среду ($\text{pH} > 7$).

Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием, подвергаются гидролизу **по катиону и по аниону**. Например, карбонат аммония – соль образована слабым основанием NH_4OH и слабой двухосновной кислотой H_2CO_3 . Диссоциация молекулы электролита на ионы протекает по уравнению

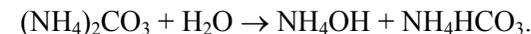


Гидролиз карбоната аммония описывается следующими уравнениями:

а) полное ионно-молекулярное



б) полное молекулярное



pH среды определяется относительной силой кислоты ($K_{\text{кисл}}$) и гидроксида ($K_{\text{гидр}}$).

Если $K_{\text{кисл}} \approx K_{\text{гидр}}$ – среда нейтральная; $K_{\text{кисл}} > K_{\text{гидр}}$ – среда слабощелочная; $K_{\text{кисл}} < K_{\text{гидр}}$ – среда слабощелочная.

Знание процессов, протекающих при гидролизе солей, необходимо инженеру сельскохозяйственного профиля в его практической деятельности. Например, при внесении минеральных удобрений в почву может измениться и ее кислотность, которая оказывает большое влияние на развитие растений и почвенных микроорганизмов, на скорость и направленность химических и биохимических процессов в ней.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Определение реакции среды в результате гидролиза солей: а) хлорида алюминия; б) карбоната натрия

Выполнение опыта

Каплю исследуемого 0,5 н. раствора соли нанесите на универсальную индикаторную бумагу. Полученную окраску сравните со шкалой цветов и определите величину pH .

Наблюдения и выводы

1. Результаты исследований занесите в таблицу.

Исследуемый раствор соли	Концентрация	Цвет универсальной индикаторной бумаги	Величина pH	Концентрация (C), моль/дм ³	
				[H ⁺]	[OH ⁻]
AlCl ₃	0,5 н.				
Na ₂ CO ₃	0,5 н.				

Рассчитайте молярные концентрации [H⁺] и [OH⁻], используя выражения для ионного произведения воды:

$$pH + pOH = 14,$$

$$[H^+] = 10^{-pH}; [OH^-] = 10^{-pOH}.$$

2. Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза данных солей по первой ступени.

3. Назовите полученные при гидролизе (по I ступени) вещества.

Опыт 2. Совместный гидролиз двух солей

Выполнение опыта

В пробирку внесите 6–8 капель 0,5 н. раствора карбоната натрия, добавьте столько же капель 0,5 н. раствора хлорида алюминия.

Наблюдения и выводы

1. Отметьте выделение пузырьков газа и выпадение осадка.
2. Напишите молекулярное и ионно-молекулярные уравнения совместного гидролиза.
3. Что происходит при растворении в воде солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой?
4. Почему в таблице растворимостей напротив таких солей (CuS) стоит прочерк?

Опыт 3. Определение реакции среды pH с помощью pH-метра в растворах солей: NH₄NO₃, Na₃PO₄, KCl, являющихся удобрениями

Выполнение опыта

В стакан емкостью 50 см³ налейте 40 см³ 0,1 н. раствора нитрата аммония NH₄NO₃. Перед определением pH электроды промойте 2–3 раза дистиллированной водой.

Определите по шкале ориентировочное значение pH раствора, а затем перейдите на более чувствительный диапазон измерений.

Рассмотрите рис. 1 установки для определения реакции среды с помощью pH-метра.

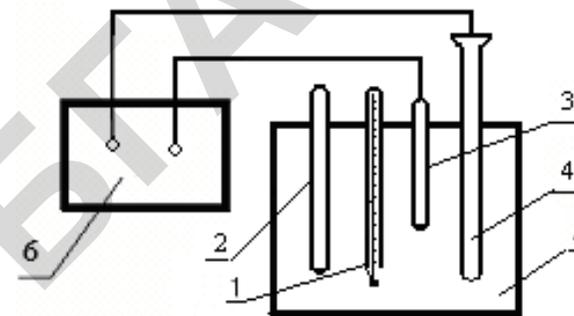


Рис. 1. Схема установки для определения реакции среды с помощью pH-метра:
1 – термометр; 2 – палочка для перемешивания раствора;
3 – стеклянный электрод; 4 – хлорсеребряный электрод;
5 – стакан с раствором соли; 6 – pH-метр

Определите таким же способом pH 0,1 н. растворов ортофосфата натрия Na₃PO₄ и хлорида калия KCl.

Наблюдения и выводы

1. Запишите результаты значений pH для исследуемых растворов (оформить в виде таблицы) и сделайте вывод о характере реакции среды в растворах данных солей.
2. Напишите ионно-молекулярные и молекулярные реакции гидролиза данных солей по I ступени. Назовите полученные при гидролизе вещества.
3. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки, используя рассчитанные и экспериментально измеренные значения pH.
4. Какую из данных солей можно вносить для нейтрализации кислой почвы?

Лабораторная работа № 2.3

ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ И КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Цель работы:

- 1) закрепить теоретические знания по данной теме;
- 2) получить дисперсные системы и коллоидный раствор;
- 3) исследовать свойства полученных дисперсных систем и коллоидного раствора.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Как классифицируются гетерогенные дисперсные системы (ГДС) по степени дисперсности?
2. Что такое суспензия и эмульсия и где они находят применение?
3. Какие вещества применяются в качестве стабилизаторов суспензий и эмульсий?
4. Что представляют собой прямая и обратная эмульсии?
5. Чем отличаются коллоидные растворы от истинных растворов?
6. Какова роль и значение зольей?
7. Какими методами можно получить коллоидные частицы?
8. Из чего состоит коллоидный раствор и как называются составные части мицеллы?
9. Что такое электрокинетический потенциал и что он определяет?
10. Какой процесс называется коагуляцией, чем она вызывается и что такое пептизация?
11. Что такое порог коагуляции и как влияет на его величину заряд иона-коагулянта?

Теоретическая часть

Для инженеров, работающих в сельском хозяйстве, важное значение имеют вопросы, связанные с коллоидами почвы, определяющими ее агрофизические и технологические свойства. Размер, форма частиц почвы и их природа определяют водопроницаемость и поглотельную способность почвы, которые в свою очередь влияют на урожайность.

Количество коллоидных частиц в почвах неодинаково. В тяжелых глинистых почвах они составляют до 50 % от массы почвы,

в суглинистых – до 30 %, в песчаных – до 3 %. Почвы характеризуются разной способностью адсорбировать из окружающей среды газы, жидкости и ионы (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , H^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} и др.). Важнейшие свойства почвы зависят от соотношения адсорбированных катионов. Благодаря коллоидам, почвы обладают буферным действием – способностью сохранять постоянство pH почвы при внесении удобрений, известковании и гипсовании. В сельском хозяйстве применяют суспензии пестицидов, инсектицидов, фунгицидов.

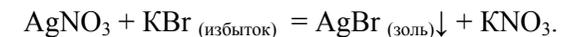
Дисперсными системами являются консистентные смазки, лаки, краски, смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), шлифовальные пасты. Знания о стабилизации дисперсных систем поверхностно-активными веществами (ПАВ) позволяют понять многие технологические процессы, например: обработка и переработка молока (эмульсия), приготовление масла; обезжиривание, удаление грязи; смачивание различных поверхностей и т. д.

Важно знать свойство коллоидных частиц – коагуляцию – слипание, так как очистка воды и многих растворов осуществляется методом коагулирования (под действием электролита) или электрокоагуляции (под действием электрического тока). Процесс обратной коагуляции – пептизация, т. е. превращение рыхлых осадков в коллоидные растворы. Моющее свойство мыла связано с данным процессом. Молекулы мыла адсорбируются частицами грязи, сообщают им заряд и переводят их в коллоидный раствор – золь, удаляя с поверхности.

Согласно мицеллярной теории, разработанной П. П. Веймарном, А. В. Думанским, Н. П. Песковым и др., коллоидный раствор (золь) состоит из мицелл и интермицеллярной жидкости.

Строение мицеллы можно рассмотреть на примере частиц бромида серебра. Мицелла представляет собой сложный комплекс структурно связанных между собой разнородных частиц.

Рассмотрим строение мицеллы гидрозоля, полученного конденсационным методом водных растворов бромида калия (в избытке) и нитрата серебра:



Основу мицеллы составляет **коллоидная частица** золя бромида серебра, которая является микрокристаллом (твердая фаза), состоящая из m молекул бромида серебра ($m[AgBr]$). В коллоидной частице $m[AgBr]$ ионы расположены в том же порядке, что и в кристаллической решетке $AgBr$ и эта частица нейтральна. При

формировании мицеллы образованный микрокристалл способен избирательно адсорбировать из раствора катионы Ag^+ или бромид-анионы Br^- . Поскольку реакция проводится в избытке бромида калия, то на поверхности микрокристалла адсорбируются n ионов Br^- , которые формируют отрицательный заряд частицы и являются **потенциалопределяющими**. Частица $m[\text{AgBr}]$, вместе с потенциалопределяющими ионами $n\text{Br}^-$, то есть заряженный микрокристалл бромида серебра, составляют **ядро** мицеллы. Адсорбированные потенциалопределяющие ионы притягивают из раствора ионы противоположного знака (**противоионы**), имеющиеся в избытке (в данном случае ионы K^+ , которые не могут войти в кристаллическую структуру коллоидной частицы). Одна часть противоионов $(n - x)$ K^+ адсорбируется на поверхности ядра, образуя **адсорбционный слой** противоионов. Другая часть противоионов x K^+ образуют подвижный **диффузный слой** противоионов, а их число определяется условием электронейтральности мицеллы. Ядро вместе с адсорбционным слоем называется **гранулой**, в данном случае заряженной отрицательно, так как отрицательный заряд потенциалопределяющих ионов $n\text{Br}^-$ по величине превосходит положительный заряд противоионов адсорбционного слоя $(n - x)$ K^+ . Отсюда следует, что знак заряда гранулы соответствует знаку заряда потенциалопределяющих ионов. Гранула вместе с противоионами диффузного слоя является электронейтральной частицей дисперсной фазы и называется **мицеллой**. Схема строения мицеллы изображена на рис. 1.



Рис. 1. Схема строения мицеллы

Слой потенциалопределяющих ионов ядра мицеллы и слой раствора с противоионами адсорбционного и диффузного слоев

мицеллы образуют **двойной электрический слой (ДЭС)**. Для вышеописанной мицеллы ДЭС формируется из слоя отрицательно заряженных ионов брома (потенциалопределяющих ионов $n \text{Br}^-$) и слоя раствора с положительно заряженными противоионами $((n - x)$ ионов K^+ адсорбционного слоя и x ионов K^+ диффузного слоя). Мицелла электронейтральна.

Противоионы адсорбционного слоя сравнительно прочно связаны с ядром мицеллы, образуя гранулу, а противоионы диффузного слоя подвержены действию двух факторов: электростатическому притяжению гранулой, имеющей противоположный заряд, которое удерживает их вблизи ядра, и броуновскому движению, стремящемуся распределить их в дисперсионной среде. Поэтому диффузный слой противоионов мицеллы непрочен, при перемещении мицеллы происходит его частичное разделение и даже отрыв, а между слоем ионов адсорбционного слоя и диффузного слоя возникает потенциал, называемый **электрокинетическим**, или **ξ (дзета)-потенциалом**. Электрокинетический потенциал назван так потому, что диффузный слой подвижен и может смещаться при движении мицеллы. Электрокинетический потенциал имеет величину порядка 1–100 мВ. Этому потенциалу приписывают знак заряда твердой поверхности ядра мицеллы.

Несмотря на небольшую величину, ξ -потенциал играет существенную роль в устойчивости коллоидных растворов. Коллоидные растворы практически устойчивы при ξ -потенциале равном 30 мВ.

Слипание коллоидных частиц называется коагуляцией и наступает при $\xi = 0$ В. Добавление к золю электролита или другого золя, гранулы которого имеют противоположный заряд, вызывает коагуляцию. Чаще золи коагулируют под действием электролитов. Количество миллимолей электролита, которое необходимо добавить, чтобы вызвать начало коагуляции 1 дм^3 коллоидного раствора, называется порогом коагуляции (γ). Чем выше заряд иона электролита, тем сильнее его коагулирующая способность.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение грубодисперсной системы (ГДС): мел в воде Выполнение опыта

Налейте в пробирку до 1/2 ее объема дистиллированной воды, внесите в нее один микрошпатель порошка мела, закройте отверстие и сильно взболтайте.

Наблюдения и выводы

1. Наблюдайте постепенное расслоение полученной ГДС.
2. Заполните таблицу.

Составные части ГДС

Название ГДС	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда

Опыт 2. Получение грубодисперсной системы: масло в воде и ее стабилизация

Выполнение опыта

В две пробирки до 1/3 их объема налейте дистиллированной воды и в каждую внесите по 6–8 капель масла. В одну из пробирок добавьте 6–8 капель раствора мыла с массовой долей 1 %. Обе пробирки закройте и сильно встряхните.

Наблюдения и выводы

1. Заполните таблицу.

Составные части ГДС

Название ГДС	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда

2. Наблюдайте быстрое расслоение системы в одной из пробирок и образование устойчивой системы в другой пробирке.
3. Объясните действие мыла.
4. Приведите схему стабилизации мылом данной ГДС.

Опыт 3. Получение коллоидного раствора гидроксида железа (III) при гидролизе соли железа

Выполнение опыта

В стакан емкостью 50 см³ налейте 20 см³ дистиллированной воды. Нагрейте воду до кипения. Снимите стакан с нагревательного прибора. В приготовленную воду при перемешивании стеклянной палочкой постепенно влейте 1 см³ 0,5 н. раствора хлорида железа (III). Полученный раствор снова нагрейте и кипятите в течение 1–2 минут. Сохраните для следующего опыта.

Наблюдения и выводы

1. Отметьте цвет образовавшегося золь гидроксида железа (III).
2. Каким методом был получен данный золь?

3. Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций гидролиза хлорида железа (III), протекающего при нагревании до образования гидроксида железа (III).

4. Укажите ионы, которые должны адсорбироваться на поверхности частиц гидроксида железа (III). Следует учесть, что процесс гидролиза обратим и часть хлорида железа (III) остается в растворе.

5. Напишите формулу мицеллы гидроксида железа (III). Каков знак заряда ее гранулы? Обозначьте составные части мицеллы золя гидроксида железа (III).

Опыт 4. Коагуляция золя гидроксида железа (III) растворами электролитов

Выполнение опыта

Отмерьте в три пробирки одинаковые объемы золя гидроксида железа (III), полученного в опыте 3. В каждую пробирку до помутнения растворов по каплям добавьте (капли считайте): в первую – 0,5 н. раствор хлорида натрия NaCl, во вторую – 0,5 н. раствор сульфата натрия Na₂SO₄, в третью – 0,5 н. раствор фосфата натрия Na₃PO₄.

Наблюдения и выводы

1. Объясните, почему золь гидроксида железа (III) мутнеет при добавлении растворов электролитов? Как называется процесс?
2. Учитывая знак заряда гранулы золя гидроксида железа (III), укажите те ионы, которые вызвали коагуляцию.
3. Какой из этих ионов проявил наибольшую коагулирующую способность? Чем это объясняется?

Лабораторная работа № 2.4

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Цель работы:

- 1) изучить основные типы окислительно-восстановительных реакций (ОВР);
- 2) сформировать четкое представление о процессах окисления и восстановления, об окислителе и восстановителе.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. В чем заключается сущность процессов окисления и восстановления?
3. Какие вещества называются окислителями и какие восстановителями?
4. Может ли одно и то же вещество быть окислителем и восстановителем?

Теоретическая часть

Окислительно-восстановительными реакциями называют процессы, которые сопровождаются изменением степеней окисления атомов или ионов. **Степень окисления** – условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что все связи в соединении носят чисто ионный характер. Изменение степени окисления происходит вследствие перехода электронов от одних атомов или ионов к другим.

Есть элементы, имеющие постоянную степень окисления в соединениях:

- 1) +1 – металлы I А группы (щелочные);
- 2) +2 – металлы II А группы (щелочно-земельные);
- 3) +3 – элементы III А группы;
- 4) +1 – водород H^+ (в гидридах металлов –1: Na^+H^-);
- 5) –1 – фтор F^- ;
- 6) –2 кислород O^{2-} (в пероксидах: $H_2^+O_2^-$; в оксиде фтора: $F_2^-O^{+2}$).
- 7) степени окисления атомов простых веществ равны 0 (Al^0 , H_2^0).

Остальные степени окисления элементов в соединениях рассчитываются на основании условия электронейтральности молекул.

Например, рассчитаем степени окисления в серной кислоте H_2SO_4 . Расставляем над элементами известные степени окисления, степень окисления неизвестного обозначаем через x : $H_2^{+1}S^xO_4^{-2}$. Исходя из правила, что сумма всех степеней окисления в соединении должна быть равна нулю, рассчитываем неизвестную степень окисления:

$$2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0 \Rightarrow x = +6.$$

Расставляем все степени окисления элементов в соединении $H_2^{+1}S^{+6}O_4^{-2}$.

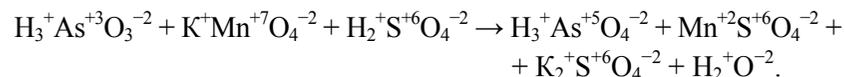
Окислитель – вещество, которое принимает электроны, **восстановитель** – вещество, которое отдает электроны. **Окисление** – процесс отдачи электронов. **Восстановление** – процесс присоединения электронов.

Для определения и расстановки коэффициентов в ОВР существует несколько способов. Одним из них является метод электронного баланса. Данный метод основан на правиле: *общее количество электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему количеству электронов, принятых окислителем.*

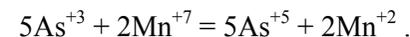
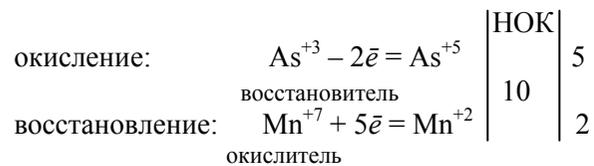
Применим данный метод для расстановки коэффициентов в уравнении реакции:



Напишем схему окислительно-восстановительной реакции, расставив степени окисления над всеми элементами:



Из уравнения следует, что степень окисления мышьяка до реакции была +3, а после реакции стала +5; степень окисления марганца изменилась с +7 до +2. Показываем это изменение степеней окисления в электронных уравнениях:

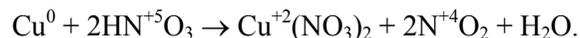


Найдя наименьшее общее кратное (НОК) между числами 2 и 5, определяем, что количество молекул восстановителя должно быть 5, а количество молекул окислителя – 2. Находим основные коэффициенты в уравнении и подставляем их в молекулярное уравнение перед восстановителем и окислителем. Далее расставляем дополнительные коэффициенты перед продуктами окисления и восстановления в следующей последовательности: 1) уравниваем количество атомов металлов; 2) уравниваем количество атомов неметаллов (кроме водорода и кислорода); 3) уравниваем количество атомов водорода; 4) проводим проверку по количеству атомов кислорода.

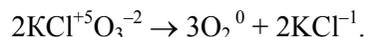
Уравнение будет иметь окончательный вид:



Межмолекулярными называются реакции, в которых окислитель и восстановитель входят в состав различных молекул:



Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции – реакции, в которых и окислитель, и восстановитель, являясь различными элементами, входят в состав одной молекулы:



Реакции **самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования)** – реакции, в которых и окислитель, и восстановитель являются атомами одного и того же элемента в одной и той же молекуле:



Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе процессов превращения химической энергии в электрическую, а также в процессах, вызываемых протеканием электрического тока через растворы или расплавы электролитов. Это гальванические и топливные элементы, аккумуляторы, гальванопластика и гальваностегия; электрохимические методы обработки и рафинирования металлов; синтез важнейших химических продуктов и др.

Многие биохимические процессы также являются окислительно-восстановительными: дыхание животных и человека; усвоение углекислого газа и выделение кислорода растениями; обмен веществ и ряд других биологических процессов.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Окислительные свойства перманганата калия KMnO_4

Перманганат калия KMnO_4 (ион MnO_4^-) является сильным окислителем, окисляя другие вещества, он восстанавливается (табл. 1).

Таблица 1

Окислительная способность KMnO_4

Соединение	Степень окисления	Среда	Продукт восстановления	
			Степень окисления	Соединение
KMnO_4	Mn^{+7}	Кислая ($\text{pH} < 7$)	Mn^{+2}	Mn^{+2}A (бесцв.)
KMnO_4	Mn^{+7}	Сильнощелочная ($\text{pH} > 7$)	Mn^{+6}	K_2MnO_4 (зел. цв.)
KMnO_4	Mn^{+7}	Нейтральная ($\text{pH} = 7$)	Mn^{+4}	MnO_2 (бур. цв.)

Выполнение опыта

В три пробирки налейте по 1–2 см³ 0,5 н. раствора перманганата калия KMnO_4 .

В одну пробирку добавьте 1–2 см³ 2 н. раствора серной кислоты H_2SO_4 , во вторую – такое же количество 2 н. раствора гидроксида калия KOH , в третью – столько же воды. Затем в каждую пробирку добавьте по несколько кристалликов сульфита натрия Na_2SO_3 .

Наблюдения и выводы

1. Отметьте изменения, произошедшие в каждой пробирке.
2. Напишите уравнения реакций, используя данные таблицы.
3. Для каждой реакции расставьте коэффициенты в уравнениях методом электронного баланса.
4. Укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления.

Опыт 2. Окислительно-восстановительные свойства азотистой кислоты и ее солей

Ряд химических веществ, в зависимости от того, с чем они реагируют, проявляют либо окислительные, либо восстановительные свойства. Таким веществом является азотистая кислота HNO_2 и ее соли, например, NaNO_2 – нитрит натрия.

**РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ.
ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ**

Выполнение опыта

В первую пробирку налейте 1–2 см³ 0,1 н. раствора нитрита натрия, подкислив его 0,2 н. раствором серной кислоты – H₂SO₄ (2–3 капли), и добавьте 5–6 капель 0,1 н. раствора йодида калия – KI. Во вторую пробирку внесите 5–6 капель перманганата калия – KMnO₄, подкислив его 0,2 н. раствором серной кислоты (2–3 капли), и добавьте 10–20 капель 0,1 н. раствора нитрита натрия.

Наблюдения и выводы

В первой пробирке наблюдать выделение свободного йода (окраска).

1. Напишите уравнение реакции в молекулярной форме, учитывая, что восстановление нитрита натрия происходит до NO.

2. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

3. Сделайте вывод: окислителем или восстановителем является нитрит натрия?

Во второй пробирке наблюдать обесцвечивание перманганата калия.

4. Напишите молекулярное уравнение ОВР. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

5. Сделайте вывод: окислителем или восстановителем является нитрит натрия?

6. Объясните, почему нитрит натрия способен быть окислителем и восстановителем.

Опыт 3. Окислительные свойства дихромата калия

Дихромат калия K₂Cr₂O₇ является сильным окислителем. В кислой среде хром (VI) восстанавливается до катионов Cr³⁺. В смеси с концентрированной серной кислотой он носит название хромовой смеси.

Выполнение опыта

В пробирку внесите 5–6 капель 0,5 н. раствора дихромата калия, подкислив его 0,2 н. раствором серной кислоты (2–3 капли), и добавьте 10–20 капель 0,1 н. раствора нитрита натрия. Полученную смесь слабо нагрейте, соблюдая правила предосторожности.

Наблюдения и выводы

1. Наблюдайте изменение окраски раствора. Объясните наблюдаемое явление.

2. Напишите уравнение реакции в молекулярном виде.

3. Расставьте коэффициенты в уравнении методом электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления.

Цель работы:

- 1) исследовать восстановительную способность металлов в ряду напряжений металлов;
- 2) собрать цинково-медный гальванический элемент, измерить его напряжение при различных концентрациях солей цинка и меди.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Какое свойство металлов лежит в основе объединения их в ряд напряжений металлов?
2. Как изменяются восстановительные свойства металлов и окислительные свойства их ионов в ряду напряжений?
3. Что собой представляет гальванический элемент (ГЭ)?
4. Как записывается простейшая электрохимическая схема ГЭ?
5. Какой процесс протекает на катоде во внутренней цепи ГЭ?
6. Какой процесс осуществляется на аноде ГЭ?
7. Чему равна электродвижущая сила (ЭДС) ГЭ?

Теоретическая часть

Значение электродного потенциала φ^0 характеризует химическую активность металла – его восстановительную способность.

Характерное свойство всех металлов – способность отдавать валентные электроны, образуя положительно заряженные ионы. Склонность к отдаче электронов у различных металлов неодинакова. Чем легче металл отдает электроны, тем химически он более активен. По химической активности металлы располагаются в **ряд напряжений металлов**, который еще в 1860 году был установлен Н. Н. Бекетовым (приложение 2).

Ряд напряжений, или электрохимический ряд напряжений металлов, включает в себя металлы, расположенные в порядке возрастания алгебраических величин их стандартных потенциалов ($\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$). В ряд напряжений металлов помещен также и водород, стандартный электродный потенциал которого принят за нуль ($\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$ В). Слева от водорода стоят металлы с отрицательными

2. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций, составьте для них электронные уравнения.

Опыт 3. Цинково-медный гальванический элемент

Выполнение опыта

Соберите прибор, изображенный на рис. 1. Один из стаканов наполните 1 М раствором сульфата меди (II) и опустите в него медную пластинку, а второй – 1 М раствором сульфата цинка и опустить в него цинковую пластинку.

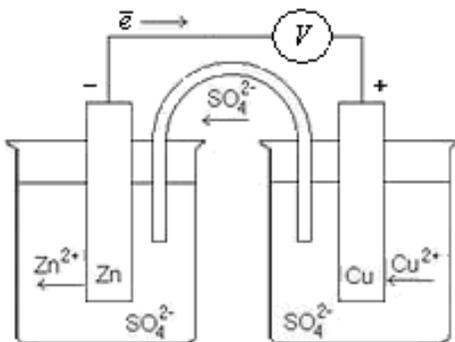


Рис. 1. Цинково-медный гальванический элемент

Пластинки хорошо зачистите наждачной бумагой. Соедините растворы в стаканах электролитическим мостиком, заполненным раствором сульфата калия K_2SO_4 .

Используйте различные концентрации растворов электролитов: $ZnSO_4$ (1 М), $CuSO_4$ (1 М); $ZnSO_4$ (0,1 М), $CuSO_4$ (1 М); $ZnSO_4$ (1 М), $CuSO_4$ (0,1 М) и другие (по указанию преподавателя).

Наблюдения и выводы

1. Все результаты запишите в таблицу.

$\Phi_K, В$		$\Phi_A, В$		$\Delta\phi, В$		Абсолютная ошибка
изм.	рассч.	изм.	рассч.	изм.	рассч.	$\Delta\phi_{\text{рассч}} - \Delta\phi_{\text{изм}}$

2. Пересчитайте измеренные потенциалы электродов (В) на водородную шкалу ($\phi_{в ш}$) по формуле:

$$\phi_{в ш} = \phi_{изм} + 0,2,$$

87

учитывая, что потенциал хлорсеребряного электрода, используемого в качестве электрода сравнения равен 0,2 В.

3. Рассчитайте значение электродных потенциалов медного и цинкового электродов по уравнению Нернста:

$$\phi_{Me^{n+}/Me} = \phi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Me^{n+}}.$$

4. Рассчитайте теоретическое значение ЭДС ГЭ по формуле:

$$\Delta\phi = \phi_{\text{катода}} - \phi_{\text{анода}}.$$

Сравните с измеренным.

5. Запишите электрохимическую схему ГЭ, электродные процессы и суммарную реакцию, протекающую при его работе.

Лабораторная работа № 2.6

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Цель работы:

- 1) закрепить теоретический материал по данной теме;
- 2) сформировать представление о процессах, происходящих при электрохимической коррозии, и методах защиты от нее;
- 3) определить коррозионную устойчивость стали и эффективность защитных покрытий на ней.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Что называется коррозией и что является ее причиной?
2. Как классифицируются процессы коррозии по механизму ее протекания?
3. В чем отличие химической коррозии от электрохимической?
4. По какому механизму протекает коррозия при контакте двух металлов в токопроводящей среде?
5. Какая деполяризация происходит при электрохимической коррозии в нейтральной среде в присутствии кислорода и что является продуктом коррозии металла?
6. Какая деполяризация происходит при электрохимической коррозии в кислой среде в отсутствие кислорода и что является продуктом коррозии металла?
7. Какие показатели используют для оценки скорости коррозии?
8. Какие изоляционные методы защиты металлов от коррозии применяют?
9. В чем суть протекторной защиты металла?
10. В чем отличие катодной защиты (электрозащита) от протекторной?
11. Для чего используется и как осуществляется электродренаж?
12. Что такое ингибиторы и каково их действие?

Теоретическая часть

Коррозией металлов называется самопроизвольный процесс разрушения металлов под действием окружающей среды.

Причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в различных средах. Все коррозионные процессы протекают самопроизвольно с уменьшением энергии Гиббса (ΔG^0).

По механизму протекания различают химическую и электрохимическую коррозию.

Под химической коррозией понимают окисление металла в среде неэлектролита. При этом процессы окисления и восстановления не разделены друг от друга в пространстве.

Электрохимическая коррозия – разрушение металла в среде электролита в результате реакций электрохимического характера. Эта коррозия обусловлена двумя раздельно протекающими процессами – анодным и катодным.

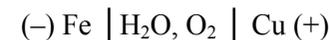
В практике часто имеют дело с контактом двух различных металлов. При наличии электролита самопроизвольно возникает коррозионный гальванический элемент.

При электрохимической коррозии различают атмосферную коррозию (в нейтральной среде как в присутствии кислорода, так и при его отсутствии) и коррозию в кислой среде (как в присутствии кислорода, так и при его отсутствии).

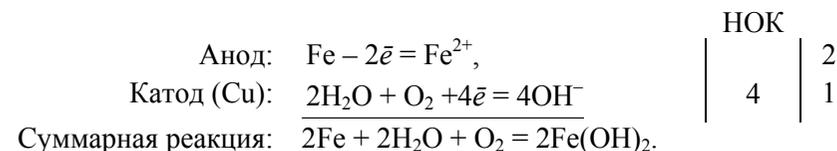
Рассмотрим, например, коррозию железа, контактирующего с медью, в различных условиях. Эти металлы имеют следующие значения φ^0 : $\varphi^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$; $\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$.

1. Атмосферная коррозия (в нейтральной среде в присутствии кислорода).

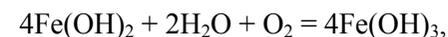
Схема возникающего при этом коррозионного элемента:



На аноде протекает процесс окисления, а на катоде – процесс восстановления (кислородная деполяризация):



Первичным продуктом коррозии является гидроксид железа (II). При атмосферных условиях протекают вторичные процессы, связанные с его окислением до гидроксида железа (III):



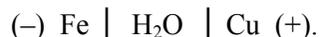
который, теряя молекулу воды, превращается в ржавчину:



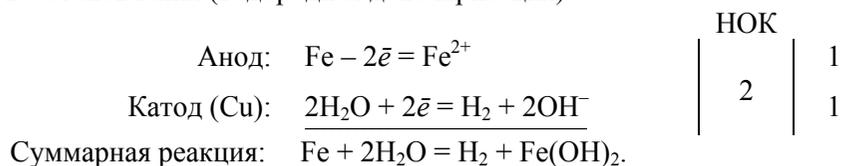
оксид гидроксид железа (III)

2. Коррозия в нейтральной среде в отсутствие кислорода.

Схема коррозионного гальванического элемента:



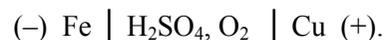
На аноде протекает процесс окисления, а на катоде – процесс восстановления (водородная деполяризация):



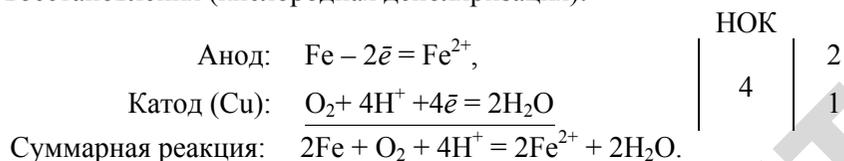
Продуктом коррозии, как и в первом случае, является гидроксид железа (II), который далее превращается в гидроксид железа (III) и далее в ржавчину.

3. Коррозия железа в растворе серной кислоты в присутствии кислорода.

Схема коррозионного гальванического элемента:



На аноде протекает процесс окисления, а на катоде – процесс восстановления (кислородная деполяризация):



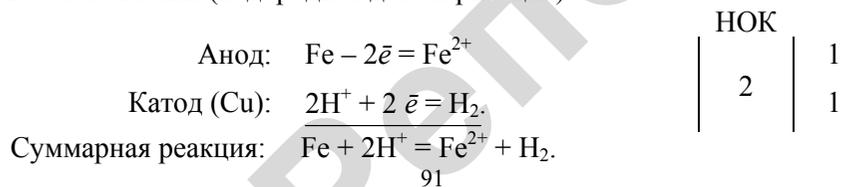
Продуктом коррозии является соль – сульфат железа (II) – FeSO_4 .

4. Коррозия железа в растворе хлороводородной кислоты в отсутствие кислорода.

Схема коррозионного гальванического элемента:



На аноде протекает процесс окисления, а на катоде – процесс восстановления (водородная деполяризация):



Продуктом коррозии является соль – хлорид железа (II) – FeCl_2 .

Для оценки скорости коррозии используют показатели коррозии: весовой, объемный, токовый и глубинный.

Глубинный показатель коррозии (Π), мм/год, показывает скорость коррозии:

$$\Pi = \frac{\Delta m \cdot 8,76}{\tau \cdot S \cdot \rho},$$

где Δm – масса металла, разрушенного за время коррозии, г;

τ – время коррозии, ч;

S – площадь поверхности корродируемого металла, м²;

ρ – плотность корродируемого металла, г/см³.

По величине Π можно определить группу коррозионной стойкости исследуемого образца стали.

Таблица 1

Классификация металлов по коррозионной стойкости

№ п/п	Группа стойкости	Глубинный показатель (Π), мм/год	Балл
1	Совершенно стойкие	менее 0,001	1
2	Весьма стойкие	от 0,001 до 0,005	2
3	Стойкие	от 0,005 до 0,01	3
		от 0,01 до 0,05	4
		от 0,05 до 0,1	5
4	Пониженно стойкие	от 0,1 до 0,5	6
		от 0,5 до 1,0	7
5	Мало стойкие	от 1,0 до 5,0	8
		от 5,0 до 10,0	9
6	Нестойкое	свыше 10,0	10

Знание механизмов различных типов коррозии и мер борьбы с ней находится в области компетенций инженера любой специальности. Коррозия приводит не только к потере металла, но и ухудшает его важнейшие технические свойства: прочность, пластичность, электропроводность и др. В результате происходит аварийное разрушение деталей машин и механизмов. Для сельскохозяйственных машин и механизмов характерно сильное

взаимодействие металла с агрессивной средой: растворами удобрений и других веществ, соком растений, выделением продуктов жизнедеятельности животных и др.

Поэтому ущерб, наносимый сельскохозяйственной технике и механизмам, особенно велик. Сельское хозяйство занимает четвертое место среди всех отраслей народного хозяйства по экономическим потерям в результате коррозии металлов.

Химической коррозии подвергаются детали двигателей внутреннего сгорания, отопительных и нагревательных систем и т. д.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Влияние контакта металлов на скорость коррозионного процесса

Выполнение опыта

Налейте в пробирку до 1/2 ее объема 1 н. раствор соляной кислоты и опустите в нее гранулированный цинк.

Затем опустите в эту же пробирку медную проволоку, зачищенную наждачной бумагой, и приведите ее в контакт с цинком.

Наблюдения и выводы

1. Наблюдайте выделение пузырьков газа с поверхности цинка и по интенсивности выделения газа сделайте заключение о скорости реакции (медленно, быстро).

2. Отметьте, как влияет контакт металлов на скорость реакции. На каком из металлов при контакте выделяются пузырьки газа?

3. Какой металл является катодом и какой анодом в образовавшейся гальванической паре?

4. Напишите электрохимическую схему возникшего коррозионного гальванического элемента и уравнения катодного и анодного процессов.

Опыт 2. Влияние ингибитора и стимулятора на скорость разрушения алюминия

Ингибиторы – это вещества, которые при введении их в незначительном количестве в коррозионную среду заметно снижают скорость электрохимической коррозии металла или сплава. По механизму замедляющего действия ингибиторы подразделяются на анодные и катодные. Используемый в опыте ингибитор уротропин относится к катодным. Ингибиторы такого вида, адсорбируясь

на катодных участках поверхности корродирующего металла, повышают перенапряжение выделения водорода.

Выполнение опыта

Налейте в три пробирки до 1/2 их объема 0,5 н. раствора сульфата меди (II) CuSO_4 . Слегка подкислите растворы, добавив одинаковое количество (5–10 капель) 0,2 н. раствора серной кислоты H_2SO_4 . Первую пробирку оставьте контрольной, во вторую микрошпателем добавьте немного кристаллов хлорида натрия NaCl , а в третью – кристаллы уротропина и слегка взболтайте растворы.

Одновременно в три пробирки поместите кусочки алюминиевой проволоки, предварительно зачистив их наждачной бумагой.

Наблюдения и выводы

Об интенсивности разрушения алюминия наблюдайте по величине слоя меди, выделившейся на алюминиевой проволоке, и количеству выделяющихся пузырьков газа.

1. Отметьте, в какой из пробирок ускоряется течение реакции и в какой замедляется по сравнению с контрольной.

Сделайте вывод, какое из веществ является активатором, а какое – ингибитором коррозии?

2. Напишите уравнения реакций, отражающих работу образовавшегося алюминиево-медного коррозионного гальванического элемента в кислой среде.

3. Запишите уравнение возможного процесса взаимодействия алюминия с разбавленной серной кислотой, расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

Опыт 3. Защитные (анодные и катодные) металлические покрытия

Выполнение опыта

Проделайте реакцию, которая является *качественной* и позволяет определить в растворе *ионы железа Fe^{2+}* . Налейте в пробирку 10–20 капель 0,1 н. раствора соли двухвалентного железа (FeCl_2 или FeSO_4) и добавьте одну каплю 0,1 н. раствора калий гексацианоферрата (III) ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – красная кровяная соль). Наблюдайте окрашивание раствора в синий цвет вследствие образования комплексной соли $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Налейте в две пробирки до 1/3 их объема 0,2 н. раствора серной кислоты и добавьте по 1 капле 0,1 н. раствора калий гексацианоферрата (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В одну пробирку опустите кусочек оцинкованного железа, в другую – луженого (покрытого оловом).

Наблюдения и выводы

1. В какой пробирке наблюдается синее окрашивание на границе металл – раствор?

2. Какой металл окисляется в каждой пробирке?

3. Напишите электрохимические схемы, образовавшихся при коррозии гальванических элементов, и уравнения катодного и анодного процессов для рассматриваемых схем.

4. Какое покрытие является катодным, какое – анодным в рассмотренном опыте?

Опыт 4. Протекторная защита металлов от коррозии

Выполнение опыта

Налейте в пробирку до 1/3 ее объема 0,2 н. раствора серной кислоты и добавьте 1 каплю 0,1 н. раствора калия гексацианоферрата (III) $K_3[Fe(CN)_6]$. Опустите в пробирку кусочек луженого железа и защищенную наждачной бумагой алюминиевую проволоку, приведя их в контакт.

Наблюдения и выводы

1. Объясните, почему в этом опыте не происходит окрашивания на границе металл – раствор?

2. Поясните, какой металл окисляется и почему?

3. Как называется данный метод защиты?

4. Составьте электрохимическую схему, образовавшегося коррозионного гальванического элемента и запишите для него электродные процессы.

Опыт 5. Определение коррозионной стойкости стали и защитных покрытий на ней

Выполнение опыта

Для испытания применяется капельный метод Г. В. Акимова. Данный метод позволяет быстро, на качественном уровне оценить коррозионную стойкость стали различных марок, а также эффективность разных защитных покрытий.

Каплю раствора, содержащего 40 см^3 0,4 М раствора сульфата меди (II), 20 см^3 10%-го раствора NaCl и $0,8\text{ см}^3$ 0,1 М раствора соляной кислоты, нанесите на поверхность стали, оцинкованного и луженого железа.

Отметьте время до изменения цвета капли от сине-голубого до красного (или черного). Продолжительность времени в минутах, между моментом нанесения капли и изменением ее цвета, служит

характеристикой коррозионной стойкости металла и покрытия. Время (5 минут) является показателем хорошей коррозионной устойчивости.

Опыт повторите 2–3 раза.

Наблюдения и выводы

1. Результаты испытаний занесите в таблицу.

Исследуемая поверхность	Время, мин			Среднее значение, мин
	1	2	3	
Сталь				
Оцинкованное железо				
Луженое железо				

2. Сделайте вывод о коррозионной устойчивости металла и его покрытий.

3. Какое покрытие более устойчиво к коррозии?

Лабораторная работа № 2.7

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы:

- 1) практически осуществить процесс электролиза водных растворов электролитов;
- 2) определить выход основного продукта по току.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Что называется электролизом и для чего он применяется?
2. Какие процессы происходят на катоде и аноде при электролизе расплавов и растворов солей?
3. При каких условиях начинает протекать электролиз?
4. Как рассчитывается напряжение разложения электролита?
5. Что называется перенапряжением и от чего оно зависит?
6. Каково условие восстановления ионов металлов (катионов) из водных растворов электролитов?
7. Сформулировать правила восстановления катионов в водных растворах в зависимости от их положения в ряду напряжений металлов.
8. Привести правила окисления анионов на аноде.
9. Как рассчитываются массы веществ, выделившихся на электродах при электролизе?
10. Дайте определение выхода по току.

Теоретическая часть

Электролиз – совокупность окислительно-восстановительных реакций, протекающих на электродах, при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

При электролизе катод подключается к отрицательному полюсу источника тока и заряжен отрицательно, на нем происходит процесс восстановления (присоединение электронов); анод – к положительному полюсу и заряжен положительно, на нем происходит процесс окисления (отдача электронов).

Электролиз начинает протекать при внешнем напряжении, равном напряжению разложения U_p . Напряжение разложения электролита

рассчитывается как разность равновесных потенциалов выделения веществ на аноде (φ_A) и катоде (φ_K):

$$U_p = \varphi_A - \varphi_K \quad (1)$$

При электролизе большую роль играет электродная поляризация, так как при прохождении тока происходит изменение равновесных потенциалов на величину анодной и катодной поляризации, что приводит к изменению потенциалов электродов. Электрохимическую поляризацию, обусловленную замедленностью стадии присоединения или отдачи электрона, называют перенапряжением.

Потенциал выделения вещества на электроде (φ_i) равен сумме окислительно-восстановительного потенциала электродного процесса φ и перенапряжения выделения вещества на электроде η :

$$\varphi_i = \varphi \pm \eta.$$

Перенапряжение η – дополнительное напряжение, которое необходимо, чтобы электролиз протекал с достаточной скоростью. Значение катодной деполяризации отрицательно, а анодной – положительно, т. е. η_K – величина отрицательная, а η_A – положительная.

Перенапряжение зависит от вида материала электрода, природы выделяемого вещества, плотности тока (силы тока, приходящейся на единицу поверхности электродов) и других факторов. Перенапряжение выделения твердых веществ относительно невелико и составляет 0,05–0,15 В. Перенапряжение выделения газов на электродах значительно выше. В зависимости от вида материала электрода и плотности тока оно может составлять: для водорода $\eta = 0,2$ –1,4 В; для кислорода $\eta = 0,7$ –1,4 В.

Из уравнения 1 следует, что чем меньше потенциал выделения вещества на аноде φ_A и больше потенциал выделения вещества на катоде φ_K , тем при более низком напряжении начинает протекать процесс электролиза.

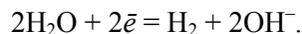
Реальный электродный потенциал выделения водорода на катоде с учетом перенапряжения составляет – (1,2–1,4) В. Поэтому из водных растворов электролитов могут восстанавливаться только катионы тех металлов, для которых $\varphi_K > - (1,2$ –1,4) В. Более активные металлы, имеющие меньшее значение электродного потенциала, путем электролиза могут быть получены только из расплавов их солей.

Для составления схем реакций электролиза водных растворов электролитов следует руководствоваться следующими правилами.

Катодные процессы восстановления определяются положением металла в электрохимическом ряду напряжений. В зависимости от значения электродного потенциала ряд напряжений разбит на 3 зоны:

1 зона: Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Ti.

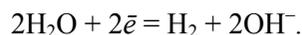
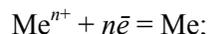
Катионы металлов 1 зоны не восстанавливаются из водных растворов. В этом случае катодный процесс имеет вид:



Накопление гидроксид-ионов приводит к возникновению щелочной среды ($\text{pH} > 7$) в прикатодном пространстве.

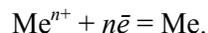
2 зона: Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H.

Катионы металлов 2 зоны восстанавливаются одновременно с молекулами воды с образованием водорода:



3 зона: Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

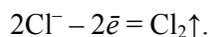
Катионы металлов 3 зоны восстанавливаются по схеме:



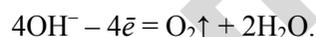
Анодные процессы окисления определяются материалом анода и природой анионов, находящихся в растворе электролита.

На *инертных* электродах (графит, платина и др.) возможность окисления анионов определяется значением величины его окислительно-восстановительного потенциала. При этом соблюдается следующая последовательность окисления анионов:

1 очередь – анионы бескислородных кислот: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и т. д. (кроме F^-), на аноде выделяются соответствующие простые вещества: I_2 , Br_2 , Cl_2 . Например:

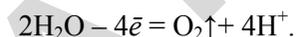


2 очередь – гидроксид-ион (щелочная среда $\text{pH} > 7$), на аноде выделяется кислород:



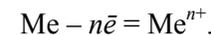
3 очередь – анионы кислородсодержащих кислот: SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и т. д. **из водных растворов не окисляются**, поскольку

имеют более высокий окислительно-восстановительный потенциал, чем потенциал выделения кислорода. При этом происходит окисление молекул воды с выделением кислорода:



Накопление ионов водорода обуславливает кислый характер среды в прианодном пространстве ($\text{pH} < 7$).

Процессы окисления *при электролизе с растворимым металлическим анодом* протекают иначе и возможны, если анод изготовлен из металла, ионы которого могут образовывать с электролитами растворимую соль. В этом случае при электролизе электролита будет происходить окисление самого анода, так как электродный потенциал большинства металлов много меньше, чем окислительно-восстановительный потенциал аниона электролита, находящегося в растворе, и молекул воды:



Например, при электролизе раствора сульфата меди (II) с медным анодом на электродах протекают процессы:



Таким образом, в данном случае электролиз сводится к растворению анода и выделению металла на катоде.

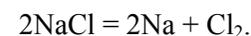
Электролиз с растворимым анодом применяется для получения гальванических покрытий, очистки металлов от примесей (рафинирование), электрохимической обработки (ЭХО) металлов и сплавов и пр.

Следует отметить, что активные металлы высокой степени чистоты из **1 зоны** катионов (калий, литий, натрий, кальций, магний, алюминий и др.) могут быть получены только *электролизом расплавов*.

Например, при электролизе расплава NaCl на электродах протекают процессы:



Общее уравнение запишется в виде:



Количественными характеристиками электролиза являются масса или объем газа веществ, выделяющихся на электродах при электролизе, которые рассчитываются по закону Фарадея:

$$m(X) = \frac{M(X) \cdot I \cdot \tau}{Z \cdot F}; \quad (2)$$

$$V = \frac{V_3 \cdot I \cdot \tau}{F}, \quad (3)$$

где $m(X)$ – масса выделившегося вещества, г;
 $M(X)$ – молярная масса вещества, г/моль;
 I – сила тока при электролизе, А;
 τ – время протекания электролиза, с или ч;
 Z – число эквивалентности;
 F – постоянная Фарадея $F = 96\,500$ А·с/моль; $F = 26,8$ А·ч/моль;
 V – объем выделившегося газа, см³ или дм³ (л);
 V_3 – объемный эквивалент для выделившегося газа, см³/моль или дм³/моль.

Для газов двухатомных молекул, атомы которых одновалентны (H₂, Cl₂, Br₂), объемный эквивалент выделившегося газа равен:

$$V_3 = V_m / 2 = 22,4 / 2 = 11,2 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Для кислорода как газа (двухатомная молекула и валентность кислорода равна двум):

$$V_3 = V_m / (2 \cdot 2) = 22,4 / 4 = 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

V_m – молярный объем идеального газа, равный 22,4 дм³/моль.

Отношение массы (объема) вещества, практически выделившейся на катоде или аноде $m_{\text{практ}}$ ($V_{\text{практ}}$), к теоретически возможной $m_{\text{теор}}$ ($V_{\text{теор}}$), рассчитанной по закону Фарадея, называется **выходом по току** (ВТ):

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 \%;$$

$$\text{ВТ} = \frac{V_{\text{практ}}}{V_{\text{теор}}} \cdot 100 \%.$$

Электролиз широко используется для нанесения металлических покрытий (гальваностегия) с целью защиты металлов от коррозии, придания сообщения рабочей поверхности металлов необходимых свойств (твердости, износостойкости, электропроводности и т. д.), в ремонтном деле (железные – нанесение необходимого слоя железа) и др.

Путем ЭХО производится электрохимическая полировка, заточка, придание нужной формы металлическим изделиям, не поддающимся механической обработке.

Процесс электролиза лежит в основе гальванопластики – способ получения электролитического покрытия в виде точных металлических копий толщиной в несколько миллиметров с неметаллических или металлических образцов.

Путем электролитического разложения воды получают водород, используемый при синтезе различных неорганических и органических веществ. Электролизом водных растворов электролитов получают щелочи, хлор, кислород, тяжелую воду, пероксиды, ряд органических соединений (электросинтез).

Экспериментальная часть

Опыт 1. Электролиз раствора йодида калия KI

Выполнение работы

Электролиз проводят на установке, схематически представленной на рис. 1.

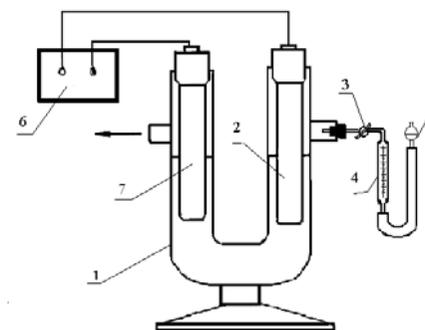


Рис. 1. Схема установки для электролиза водных растворов

U-образную трубку – электролизер 1 заполните (на 2 см ниже края) 0,1 н. раствором йодида калия KI, добавить 3–4 капли раствора фенолфталеина (индикатор) в прикатодное пространство. Электроды графитовые 2, 7. Электрод 2, находящийся в пространстве электролизера, соединенного с бюреткой, заполненной водой, подключается к отрицательному полюсу (катод) внешнего источника тока 6. С помощью уравнительного сосуда 5 заполните бюретку 4

водой по нижнему мениску до нулевого уровня. Перед началом работы трехходовый кран 3 устанавливается таким образом, чтобы бюретка и электролизер были соединены между собой, но не были связаны с атмосферой.

Включите внешний источник тока b и установите силу тока, равную одному из следующих значений: 0,3; 0,4; 0,5 А. Электролиз проводите в течение 10–15 минут. Измерьте время электролиза.

Водород, выделившийся при электролизе на катоде 2, вытесняет из бюретки воду. Уравнительный сосуд при этом надо опустить, и во время опыта старайтесь держать воду в нем и бюретке на одном уровне, чтобы давление газа внутри прибора было близко к атмосферному. По окончании электролиза, когда выделилось 20–40 см³ газа, отключите электрический ток и определите точный объем газа после того, как электролизер охладится до комнатной температуры. С этой целью выровняйте уровни воды в бюретке 4 и уравнительном сосуде 5, а также уровни электролита в обоих коленах электролизера 1, и по делениям бюретки 4 определите объем выделившегося газа.

Наблюдения и выводы

1. Результаты измерений запишите в следующем порядке:

- сила тока I , А;
- время электролиза τ , с;
- объем выделившегося газа V , см³;
- температура t , °С;
- атмосферное давление (по барометру) P , мм рт. ст. (1 мм рт. ст. = 133,3 Па);
- давление насыщенного водяного пара $P_{\text{H}_2\text{O}}$ при температуре °С, мм рт. ст. (из Приложения 6).

2. Приведите объем выделившегося газа к нормальным условиям (н. у.) по уравнению:

$$V_0 = \frac{V \cdot (P - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 273}{(273 + t) \cdot P_0},$$

где V – объем выделившегося газа, см³;

P – атмосферное давление, мм рт. ст. или кПа;

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление насыщенного водяного пара, мм рт. ст., либо кПа);

P_0 – нормальное давление (760 мм рт. ст. или 101,325 кПа).

3. Используя законы электролиза, рассчитайте, какой объем газа **должен был** выделиться (теоретический). Расчет проводите по формуле 3.

4. Рассчитайте выход по току выделившегося газа, используя формулу:

$$\text{ВТ} = \frac{V_{\text{опр}}}{V_{\text{теор}}} \cdot 100 \%,$$

5. Отметьте и объясните изменение окраски раствора в прикатодном и прианодном пространствах.

6. Напишите схему электролиза: уравнения катодного и анодного процессов. Отметьте реакцию среды рН в прикатодном пространстве.

Опыт 2. Электролиз раствора сульфата натрия Na_2SO_4

Выполнение опыта

Заполните электролизер 0,5 н. раствором сульфата натрия Na_2SO_4 . В прикатодное пространство добавьте 3–4 капли фенолфталеина, в прианодное – 3–4 капли метилоранжа (индикаторы). Electrodes графитовые. Electrode, находящийся в пространстве электролизера, соединенного с бюреткой, подключается к положительному полюсу (анод) внешнего источника тока.

Наблюдения и выводы

1. Отметьте и объясните появление окраски в прикатодном и прианодном пространствах.

2. Напишите схему электролиза: уравнения катодного и анодного процессов. Какие вещества выделяются на электродах? Как меняется характер среды рН?

Опыт 3. Электролиз раствора сульфата меди (II) CuSO_4

Выполнение опыта

1. Заполните электролизер 0,5 н. раствором сульфата меди (II) CuSO_4 . Electrodes графитовые. Electrode, находящийся в пространстве электролизера, соединенного с бюреткой, подключается к положительному полюсу (анод) внешнего источника тока.

2. Отключите питание внешнего источника тока. Поменяйте графитовый анод на медный, включите питание внешнего источника тока.

Лабораторная работа № 2.8

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ СВИНЦОВОГО АККУМУЛЯТОРА

Цель работы:

- 1) приготовить один из указанных растворов электролита (по указанию преподавателя): а) 32 %-й H_2SO_4 ;
б) 34 %-й H_2SO_4 ;
в) 36 %-й H_2SO_4 ;
- 2) закрепить знания по способам выражения состава растворов;
- 3) освоить методику определения плотности раствора.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Какие ХИТ применяются в настоящее время?
2. Чем отличается гальванический элемент от аккумулятора?
3. Какие аккумуляторы являются наиболее распространенными?
4. От чего зависит напряжение аккумулятора?
5. Почему нельзя применять концентрированную серную кислоту в кислотном аккумуляторе?
6. Каким прибором определяется плотность раствора?
7. Какая оптимальная плотность серной кислоты должна быть в кислотном аккумуляторе?
8. Существует ли связь плотности раствора серной кислоты с уровнем разрядки кислотного аккумулятора?
9. В каком случае и почему следует подзаряжать аккумулятор?

Теоретическая часть

Наиболее распространенными аккумуляторами на автотранспорте являются кислотные (свинцовые), в которых в качестве электролита используется раствор серной кислоты H_2SO_4 .

Инженер должен уметь рассчитать необходимый объем концентрированной серной кислоты для приготовления электролита в аккумулятор.

Напряжение аккумулятора зависит от концентрации серной кислоты, которая при зарядке аккумулятора возрастает, что вызывает рост напряжения аккумулятора.

Наблюдения и выводы

1. Отметьте появление осадка на катоде, охарактеризуйте его цвет. Рассчитайте массу выделившейся меди на катоде.
2. Запишите схемы электролиза: уравнения катодного и анодного процессов для а) инертного (графитового) электрода и б) растворимого (медного) электрода.

Опыт 4. Электролиз раствора хлорида олова (II) $SnCl_2$

Выполнение опыта

Заполните электролизер 0,5 н. раствором хлорида олова (II) $SnCl_2$. Электроды графитовые. Электрод, находящийся в пространстве электролизера, соединенного с бюреткой, подключается к положительному полюсу (анод) внешнего источника тока. После выключения внешнего источника тока, достаньте анод и охарактеризуйте запах, исходящий от него.

Наблюдения и выводы

1. Каков цвет осадка, появившегося на катоде? Какой еще процесс идет на катоде параллельно основному осаждению металла?
2. Какой газ выделяется на аноде?
3. Запишите схему электролиза: уравнения катодного и анодного процессов.
4. Рассчитайте массу выделившегося олова на катоде и определить объем газа, выделяющегося на аноде.

Можно было бы увеличить напряжение аккумулятора путем заливки его концентрированной серной кислотой, однако **при повышении концентрации H_2SO_4 , падает ее электрическая проводимость и растет растворимость свинца**. Поэтому оптимальными являются растворы H_2SO_4 с массовой долей 32–39 % ($\rho = 1,24$ – $1,30$ г/см³).

В зависимости от климатического пояса, в котором работают аккумуляторные батареи, и времени года, батареи заливают различными по плотности растворами серной кислоты ($\rho = 1,240$ – $1,270$ г/см³).

При разрядке аккумулятора серная кислота расходуется, о чем можно судить по уменьшению плотности электролита. Связь между плотностью электролита и уровнем разрядки аккумулятора на 25 и 50 % указана в табл. 1.

Таблица 1

Плотность (ρ) и массовая доля (ω) раствора H_2SO_4 при различных уровнях разрядки аккумулятора

Полная зарядка аккумулятора		25 %-я разрядка аккумулятора		50 %-я разрядка аккумулятора	
ρ , г/см ³	ω , %	ρ , г/см ³	ω , %	ρ , г/см ³	ω , %
1,303	40	1,268	36	1,243	33
1,286	38	1,243	33	1,202	28
1,268	36	1,235	32	1,186	26
1,225	31	1,219	30	1,180	25

Аккумулятор, разряженный более чем на 25 % зимой и более чем на 50 % летом, следует подзаряжать, так как в противном случае происходит разрушение электродов.

Экспериментальная часть

Выполнение опыта

1. Определите с помощью ареометра плотность исходного концентрированного раствора H_2SO_4 . Для этого в стеклянный цилиндр налить 3/4 объема исходного раствора H_2SO_4 и осторожно опустите ареометр, не выпуская его из рук до тех пор, пока не станет ясно, что он плавает, иначе можно разбить ареометр ударом о дно цилиндра.

После этого дайте возможность ареометру принять нужное положение: он должен находиться в центре цилиндра и не касаться стенок и дна (рис. 1).

Используя данные табл. 2, найдите массовую долю концентрированного раствора H_2SO_4 .

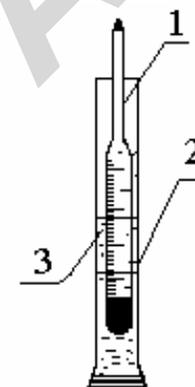


Рис. 1. Схема определения плотности раствора кислоты:
1 – ареометр; 2 – цилиндр; 3 – раствор кислоты

Таблица 2

Плотность (ρ) и массовая доля (ω) водного раствора H_2SO_4

ω , %	ρ , г/см ³	ω , %	ρ , г/см ³
20	1,139	40	1,303
22	1,155	42	1,321
24	1,170	44	1,338
26	1,186	46	1,357
28	1,202	48	1,376
30	1,219	50	1,395
32	1,235	52	1,415
34	1,252	54	1,435
36	1,268	56	1,456
38	1,286	58	1,472

2. Рассчитайте массу (объем) аккумуляторной жидкости с массовой долей серной кислоты $\omega_1(H_2SO_4) = 30$ %, которую можно

приготовить из 300 г концентрированной серной кислоты с массовой долей $\omega_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50\%$. Определите объемы смешиваемых жидкостей. Как практически приготовить электролит для свинцового аккумулятора. Плотности растворов возьмите из табл. 2.

Пример расчета приводится ниже.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 300 \text{ г}$	Определим массу H_2SO_4 в исходном 50 % растворе. По определению
$\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50\%$	
$\rho_1 = 1,395 \text{ г/см}^3$	$\omega_1 = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_1} \cdot 100\%,$
$\omega_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 30\%$	
$\rho_2 = 1,219 \text{ г/см}^3$	тогда
$m_2(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$	
$V_2(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$	$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_1 \cdot \omega_1}{100\%} = \frac{300 \cdot 50}{100} = 150 \text{ г};$

Объем концентрированного раствора составит

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho_1} = \frac{300}{1,395} \approx 215 \text{ см}^3.$$

Массу и объем раствора аккумуляторной жидкости определяем по формулам:

$$m_2 = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\omega_2} \cdot 100\% = \frac{150 \cdot 100}{30} = 500 \text{ г};$$

$$V_2 = \frac{m_2}{\rho_2} = \frac{500}{1,219} \approx 410 \text{ см}^3.$$

Для приготовления указанного раствора необходимо рассчитать массу (объем) добавляемой воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_2 - m_1 = 500 - 300 = 200 \text{ г};$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 200 \text{ см}^3, \text{ т. к. } \rho(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \text{ г/см}^3.$$

В итоге 30 %-й раствор H_2SO_4 можно приготовить, отмерив 200 см³ дистиллированной воды и 215 см³ 50 %-го раствора серной

кислоты H_2SO_4 и смешав их (*следует осторожно, небольшими порциями приливать кислоту в воду, а не наоборот*).

3. С помощью ареометра проверьте плотность полученного раствора, а по ней – массовую долю кислоты.

Наблюдения и выводы

1. Сравните массовую долю полученного раствора серной кислоты с заданной для приготовления. Вычислите абсолютную погрешность и проанализируйте, с чем она связана.

2. Рассчитайте молярную концентрацию вещества C , молярную концентрацию эквивалента вещества C_3 и моляльность C_m полученного раствора.

Модуль 3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ДЛЯ РАЗНЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

Студент должен знать:

а) понятия: легкие и тяжелые конструкционные материалы, легко- и тугоплавкие металлы, диа-, пара- и ферромагнетики, электро- и теплопроводность, твердость и пластичность металла; гомолог, изомер, функциональная группа, полимер, полимеризация и поликонденсация, термопластичный и терморезистивный полимеры; износостойкие, инструментальные, абразивные материалы; углеродистые и легированные стали, стали с особыми свойствами, чугуны; кормовые дрожжи, пищевая полноценность кормов; удельное электрическое сопротивление, химический генератор, топливо, жесткость воды; перспективные топлива; растворимый анод; размерная обработка, анодирование, электрополирование; гальванопластика, гальваностегия;

б) характеристику: металлической связи, химической активности металла, твердых растворов, основных способов получения металлов; отличительных особенностей органических соединений, теории химического строения органических соединений, особенностей внутреннего строения полимеров, трех физических состояний линейных полимеров; свойств и применения легких и тяжелых конструкционных, износостойких, инструментальных и абразивных материалов; методов упрочнения поверхности стали; роли органических и биологических соединений в живых организмах, процессов гидролиза жиров, полисахаридов, брожения, технологий силосования кормов и переработки молочных продуктов; органических полупроводников, электрохимического способа преобразования энергии, устройства электрохимического генератора и хемотронов, методов умягчения воды, методов безотходной технологии и их роли в экологии; процесса электролиза с растворимым анодом, электрохимической обработки металлов и сплавов, гальванического метода нанесения металлического покрытия, обработки

поверхности покрываемого металла, состава электролита, режима гальванизации;

в) прогнозирование: свойств металлов по их электронному строению; метода получения полимера из мономеров различного строения, физико-механических свойств полимера на основании его структуры; зависимости физико-технических свойств материалов от их состава и строения; механизмов действия избыточных концентраций органических и биологических соединений в живых организмах; свойств проводников, полупроводников в зависимости от температуры; качества металлического покрытия в зависимости от чистоты поверхности покрываемого металла, состава электролита и режима гальванизации;

уметь: составлять конспект, классифицировать металлы по физическим свойствам, осуществлять сравнительный анализ химической активности металлов; классифицировать органические соединения, объяснять образование кратных связей в молекуле органического соединения, записывать реакции получения полимеров, осуществлять сравнительный анализ термопластичного и терморезистивного полимеров; объяснять преимущества безвольфрамовых сплавов перед вольфрамовыми; объяснять строение, свойства и роль органических и биологических соединений; объяснять преимущества электрохимического способа преобразования химической энергии топлива в электрическую, определять жесткость воды, выбирать режим гальванизации, работать в малой группе;

формировать базовые умения и компетенции.

Лабораторная работа № 3.1

СВОЙСТВА СВИНЦА И СВИНЦОВЫЙ АККУМУЛЯТОР

Цель работы:

- 1) исследовать свойства свинца и его диоксида;
- 2) собрать ячейку свинцового аккумулятора, зарядить ее и разобрать в принципе его работы.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. В каком периоде и группе периодической системы находится свинец?
2. Какую валентность свинец проявляет в нормальном и возбужденном состояниях? Ответ мотивируйте написанием электронной формулой и электронно-графическими схемами.
3. В чем заключаются амфотерные свойства свинца?
4. Почему диоксид свинца проявляет окислительные свойства?
5. Что такое аккумулятор?
6. Что такое емкость аккумулятора?
7. Чему равен коэффициент отдачи аккумулятора?
8. Что является электродами свинцового (кислотного) аккумулятора?
9. Что происходит на электродах аккумулятора при зарядке и разрядке?
10. Чему равно напряжение заряженного и разряженного свинцового аккумулятора?
11. Какую электрохимическую схему имеет заряженный свинцовый аккумулятор?
12. Что такое «перезарядка»?

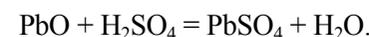
Теоретическая часть

Действие свинцового аккумулятора основано на окислительных свойствах оксида свинца (IV) и на его превращении в оксид свинца (II). Степень окисления свинца в образуемых им соединениях может быть равна +2 и +4. Обладая сильными окислительными свойствами, оксид свинца (IV) используется в свинцовом аккумуляторе – ХИТ. Свинцовый аккумулятор широко применяется не только в механизмах сельскохозяйственного назначения, но и повсеместно используется и в промышленности, и в быту.

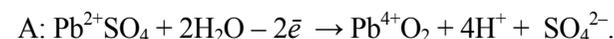
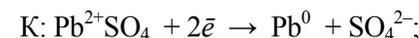
Аккумулятор – ХИТ многоразового действия, устройство, способное накапливать химическую энергию и превращать ее в электрическую. Аккумуляция химической энергии происходит в результате преобразования электрической энергии в энергию химических связей.

Электродами свинцового (кислотного) аккумулятора являются перфорированные свинцовые решетки, заполненные оксидом свинца (II) PbO. Электролитом служит раствор серной кислоты H₂SO₄ с массовой долей 32–39 %.

Оксид свинца (II) реагирует с кислотой, образуя нерастворимый сульфат свинца (II):

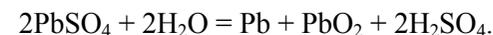


При зарядке аккумулятора, когда он подключен к внешнему источнику тока, на катоде и аноде протекают следующие процессы:

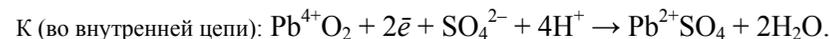
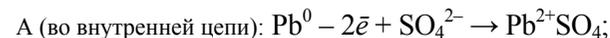


Из уравнений видно, что после зарядки сульфат свинца (II) переходит в губчатый свинец, который осаждается на катодной пластине, и в оксид свинца (IV), который осаждается на анодной пластине.

Суммарная реакция зарядки аккумулятора может быть получена сложением реакций катодного и анодного процессов:



При разрядке аккумулятор работает как химический источник тока и на электродах протекают следующие процессы:



Суммарная реакция разрядки:



Поскольку $\varphi^0_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} = 1,68 \text{ В}$ и $\varphi^0_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = -0,36 \text{ В}$, то ЭДС свинцового аккумулятора равна:

$$\Delta\varphi = \varphi^0_{\text{катода}} - \varphi^0_{\text{анода}} = 1,68 - (-0,36) = 2,04 \text{ В}.$$

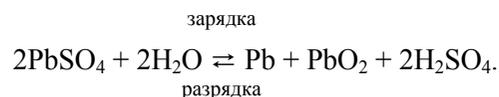
Экспериментальная часть

Электрохимическая схема заряженного свинцового аккумулятора:

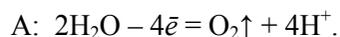
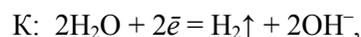


Аккумулятор считается разряженным при снижении напряжения на электродах до 1,8 В.

В молекулярном виде суммарное уравнение зарядки и разрядки аккумулятора принимает вид:



При зарядке свинцового аккумулятора следует избегать его «перезарядки», т. е. того положения, когда на катоде все ионы свинца Pb^{2+} превратились в Pb^0 , а пропускание тока продолжается. В этом случае начинает восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде вода (выделяются водород и кислород) – аккумулятор «кипит»:



Такой процесс вреден уже потому, что изменяется концентрация кислоты и меняются характеристики аккумулятора. Помимо этого может образоваться «гремучий» газ (смесь двух объемов водорода и одного объема кислорода), а также смеси этих газов при других объемных соотношениях (с 6 до 67 % водорода), которые при не соблюдении правил техники безопасности могут взрываться. Поэтому в помещениях, в которых проводятся работы по зарядке аккумуляторов, **не разрешается курить и пользоваться открытым пламенем.**

Аккумуляторы характеризуются емкостью, то есть количеством электричества в ампер-часах, которое может быть выработано аккумулятором при его разрядке.

Длительность работы аккумуляторов при правильной их эксплуатации составляет до 1000 и более циклов. Коэффициент отдачи аккумулятора равен отношению количества энергии, полученной при разрядке аккумулятора, к количеству энергии, израсходованной на его зарядку. Для кислотного свинцового аккумулятора коэффициент отдачи составляет 0,95.

Опыт 1. Амфотерные свойства свинца

Выполнение опыта

Осторожно! Проведение требует внимательного отношения.

Положите в пробирку небольшой кусочек свинца (не более 0,1 г) и прилейте 3 см³ раствора гидроксида натрия с массовой долей NaOH 10 %. Слегка (!) подогрейте пробирку. Аналогично проведите реакцию свинца с 0,2 М раствором азотной кислоты (**выполнять в вытяжном шкафу**).

Наблюдения и выводы

1. Что происходит со свинцом в щелочи и в кислоте? Сделайте вывод о его свойствах.
2. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения ОВР. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса. Определите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления.

Опыт 2. Окислительные свойства диоксида свинца PbO_2

Выполнение опыта

Внесите в пробирку 10 капель 0,1 М раствора йодида калия KI, 3 капли 0,2 н. раствора серной кислоты H_2SO_4 и добавьте небольшое количество диоксида свинца микрошпателем.

Смесь нагрейте (соблюдая меры предосторожности).

Наблюдения и выводы

1. Объясните изменение цвета раствора. Почему изменение цвета раствора наблюдается после того, как отстоится осадок?
2. Напишите уравнение ОВР. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса. Определите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления.

Опыт 3. Электролитическое окисление свинца и принцип работы свинцового аккумулятора

Выполнение опыта

Налейте в стакан на 2/3 его объема раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 30 %, плотностью 1,219 г/см³ и опустите в него две свинцовые пластинки, снабженные клеммами.

Соедините проводниками клеммы с источником постоянного тока напряжением 12–18 В (рис. 1). Включите ток и с помощью реостата доведите силу тока до 1 А. Сила тока и напряжение измеряются амперметром и вольтметром, включенными в цепь.

Лабораторная работа № 3.2

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ

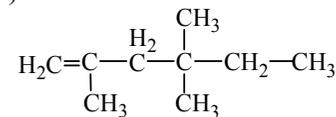
Цель работы:

- 1) изучить основные классы и номенклатуру органических соединений;
- 2) получить этилен и исследовать физико-химические свойства непредельных углеводородов на его примере;
- 3) изучить физико-химические свойства ароматических углеводородов на примере бензола.

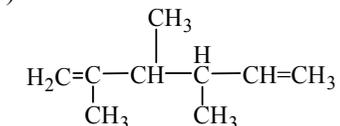
Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Чем отличаются органические соединения от неорганических?
2. Какие вещества называют изомерами?
3. Запишите структурные формулы всех возможных изомеров пентана и назовите их.
4. Перечислите основные гомологические ряды углеводородов и укажите их общие формулы.
5. Охарактеризуйте химические свойства алканов.
6. Перечислите основные химические свойства алкенов.
7. Укажите особенности протекания реакций присоединения для сопряженных алкадиенов.
8. Какими химическими свойствами алкины отличаются от алкенов?
9. Перечислите основные химические свойства ароматических углеводородов.
10. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:

а)



б)



Теоретическая часть

Органическая химия – это химия соединений углерода, точнее, химия углеводородов и их производных. Углерод обладает уникальной

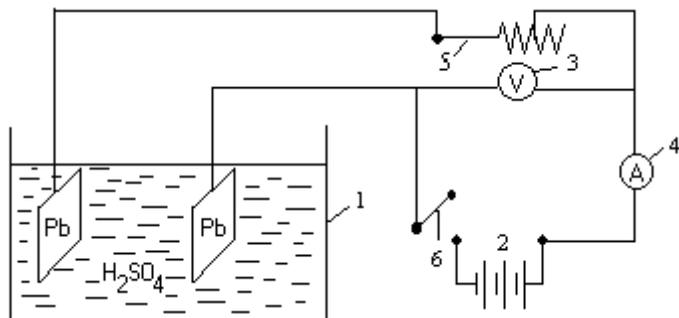


Рис. 1. Незаряженная аккумуляторная ячейка:

1 – батарейный стакан; 2 – источник тока; 3 – вольтметр; 4 – амперметр; 5 – реостат; 6 – ключ.

Процесс электролиза продолжайте до тех пор, пока на аноде не образуется заметное количество коричневого цвета диоксида свинца PbO_2 . После этого ток следует выключить.

Наблюдения и выводы

1. Запишите процессы на катоде и аноде, происходящие при зарядке аккумулятора.
2. Запишите электродные процессы, происходящие при перезарядке свинцового аккумулятора.
3. Составьте электрохимическую схему заряженного аккумулятора.
4. Соберите электрическую цепь (рис. 2), замкните ее и наблюдайте по отклонению стрелки амперметра наличие тока в цепи.

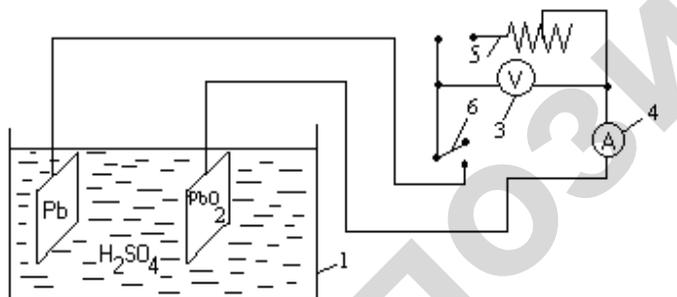


Рис. 2. Заряженная аккумуляторная ячейка

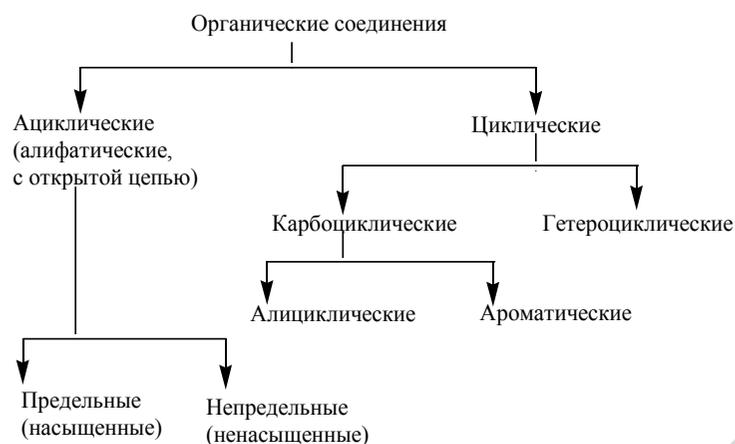
5. Запишите катодный и анодный процессы, происходящие при разрядке аккумулятора.

способностью образовывать устойчивые цепочки из большого числа атомов. Этим объясняется многочисленность органических веществ. В настоящее время известно более 12 миллионов органических соединений.

Основой органических соединений являются углеводороды (УВ) – вещества, содержащие только два элемента: углерод и водород. Более сложные органические вещества можно рассматривать как их производные.

Классификация и номенклатура органических соединений

Классификацию органических соединений можно представить в виде следующей схемы:



По характеру углеродного скелета углеводороды делятся на две основные группы: ациклические (алифатические) и циклические.

В зависимости от характера связей между атомами (одинарные, двойные, тройные) в каждой из указанных групп могут быть углеводороды *предельные*, содержащие только одинарные связи, и *непредельные*, у которых наряду с одинарными имеются кратные (двойные, тройные) связи.

Ациклические (алифатические) углеводороды – соединения с открытой (незамкнутой) цепью из атомов углерода.

К ним относятся *предельные углеводороды алифатического ряда* (парафины), образующие ряд соединений, в которых атомы углерода связаны одинарными связями, а каждый последующий член отличается от предыдущего на одну метиленовую ($-\text{CH}_2-$) группу

(табл. 1). Такой ряд соединений называется гомологическим, а метиленовая группа – гомологической разностью. Общая формула гомологического ряда предельных алифатических углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, название – *алканы*.

Таблица 1

Номенклатура и свойства предельных углеводородов алифатического ряда с нормальной (неразветвленной) цепью

Молекулярная формула	Название	Структурная формула	Агрегатное состояние
CH_4	Метан	CH_4	г
C_2H_6	Этан	CH_3-CH_3	г
C_3H_8	Пропан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	г
C_4H_{10}	Бутан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	г
C_5H_{12}	Пентан		ж
C_6H_{14}	Гексан		ж
C_7H_{16}	Гептан		ж
C_8H_{18}	Октан		ж
C_9H_{20}	Нонан		ж
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан		ж
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	Ундекан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$	ж
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Додекан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$	ж
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Гексадекан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$	ж
$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	Гептадекан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$	т
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Эйкозан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$	т

Непредельные углеводороды алифатического ряда могут содержать одну или несколько непредельных (двойных или тройных) связей. Они образуют несколько гомологических рядов.

Соединения с одной двойной связью называются этиленовыми (олефины), так как их родоначальником является этилен (этен). Общая формула гомологического ряда олефинов C_nH_{2n} , название – *алкены*.

Углеводороды, содержащие две двойные связи, образуют гомологический ряд диолефинов. Их состав отвечает формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Название – *алкадиены*.

Углеводороды с одной тройной связью образуют гомологический ряд ацетиленовых, отвечающих по составу формуле C_nH_{2n-2} ; общее название – *алкины*. Например: C_2H_2 или структурная формула $HC\equiv CH$ – ацетилен (этин); C_3H_4 или $HC\equiv C-CH_3$ – пропин.

Циклические углеводороды – соединения с замкнутой углеродной цепью. Они подразделяются на две группы: *карбо-* и *гетероциклические углеводороды*. В свою очередь карбоциклические углеводороды делятся на *алициклические* (предельные и непредельные) и *ароматические*.

Наиболее прочны и распространены пяти- и шестичленные циклы. Алициклические соединения близки по свойствам к соединениям с открытой цепью.

Ароматические выделены в особую группу в связи с особенностями шестичленного цикла, содержащего три сопряженные двойные связи, или пятичленного – с двумя сопряженными двойными связями. Такие соединения следовало бы отнести к непредельным, но от последних они сильно отличаются по свойствам. Так, бензол C_6H_6 , отвечающий общей формуле C_nH_{2n-6} и характеризующейся высокой непредельностью по составу, в обычной среде не обесцвечивает бромную воду, то есть не вступает в реакции присоединения, характерные для непредельных соединений. Напротив, в присутствии катализаторов бензол и его производные более склонны к реакциям замещения, свойственным предельным углеводородам.

В основе классификации органических соединений могут лежать и функциональные группы. В общем виде формулу функционального производного углеводорода можно представить как $R-X$, где X – функциональная группа, а R – остаток углеводорода, из которого образовано производное.

Если в молекуле соединения имеется одна функциональная группа, его называют *монофункциональным*. При наличии нескольких одинаковых групп используются умножительные приставки ди-, три-, тетра- и т. д.

Каждой из функциональных групп отвечает определенный класс соединения.

Изомерия органических соединений – явление существования изомеров органических веществ.

Изомеры – органические вещества, имеющие одинаковый количественный и качественный состав (одна молекулярная формула),

но разное строение, следовательно, различные физические и химические свойства.

Изомерия подразделяется на структурную и пространственную.

Структурная изомерия – явление существования изомеров, отличающихся химическим строением, т.е. порядком соединения атомов в молекулах. Структурная изомерия подразделяется на изомерию углеродной цепи, изомерию положения и изомерию взаимного положения.

Пространственная изомерия – явление существования изомеров, имеющих одинаковое химическое строение, но различную пространственную конфигурацию молекул. Пространственная изомерия подразделяется на геометрическую (*цис-транс*-изомерию), оптическую, поворотную (конформационную) и динамическую (таутомерию).

Основы номенклатуры органических соединений

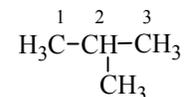
Номенклатура – совокупность названий химических веществ, их групп, классов, а также правила составления этих названий.

Существуют три типа номенклатуры:

1. **Тривиальная** (историческая) объединяет случайные, исторически сложившиеся названия. Она весьма распространена. Например: ацетон (CH_3COCH_3), ацетилен ($HC\equiv CH$), этилен ($CH_2=CH_2$), изо-

преп $(CH_2=C-CH=CH_2)$
 CH_3 и пр.

2. **Рациональная** номенклатура, учитывающая структуру соединения. Например, триметилметан:



3. **Систематическая** номенклатура IUPAC – общепринятая.

Для того чтобы назвать ациклическое соединение по этой номенклатуре IUPAC необходимо:

- определить главную цепь, содержащую наибольшее количество атомов углерода;
- пронумеровать атомы углерода главной цепи со стороны, расположенной ближе к заместителям (либо кратным связям; либо функциональным группам). Число атомов углерода в главной цепи

определяет название нормального предельного углеводорода, лежащего в основе называемого соединения;

– составить название, включающее а) положение заместителей в алфавитном порядке; б) названия заместителей; в) название главной цепи; г) окончание, характерное для кратной связи или старшей функциональной группы; д) положение заместителей и функциональной группы в главной цепи указывается цифрами; е) количество одинаковых заместителей указывается с помощью префиксов «ди», «три», «тетра» и т. д.; ж) через дефис в суффиксе числами указываются атомы главной цепи, от которых отходят кратные связи.

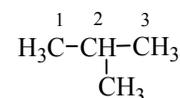
Окончания, характерные для некоторых классов органических соединений, приведены в табл. 2.

Таблица 2

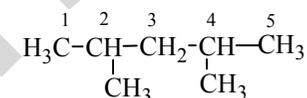
Окончание в систематической номенклатуре некоторых классов органических соединений

Класс называемого соединения	Окончание в систематической номенклатуре
Предельные углеводороды C_nH_{2n+2}	-ан (алканы)
Этиленовые углеводороды C_nH_{2n}	-ен (алкены)
Ацетиленовые углеводороды C_nH_{2n-2}	-ин (алкины)
Диеновые углеводороды C_nH_{2n-2}	-диен (алкадиен)
Спирты $R-OH$	-ан + ол
Альдегиды $R-C(=O)H$	-ан + аль
Кетоны $R-C(=O)R$	-ан + он
Карбоновые кислоты $R-C(=O)OH$	-ан + овая кислота

Примеры названия алканов по систематической номенклатуре:



2-метилпропан

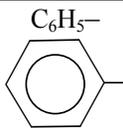


2,4-диметилпентан

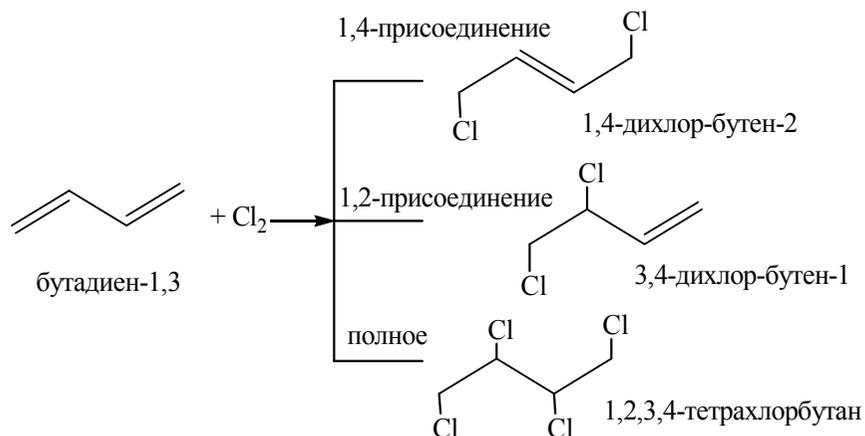
Названия углеводородных остатков приведены в табл. 3.

Таблица 3

Углеводороды и углеводородные остатки

Углеводород и его название	Углеводородные остатки		
	Формула	Тривиальное название	Характер радикала
CH_4 метан	CH_3-	метил	
CH_3-CH_3 этан	CH_3-CH_2-	этил	первичный
$CH_3-CH_2-CH_3$ пропан	$CH_3-CH_2-CH_2-$ $H_3C-CH-CH_3$ 	пропил изопропил (втор-пропил)	первичный вторичный
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ бутан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$ $H_3C-CH-CH_2-CH_3$ 	бутил втор-бутил	первичный вторичный
$H_3C-CH-CH_3$ CH_3 изобутан (2-метилпропан)	$H_3C-CH-CH_2-$ CH_3 $H_3C-C-CH_3$ CH_3	изобутил трет-бутил	первичный третичный
$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$ пентан	$CH_3-(CH_2)_3-CH_2-$	н-пентил (н-амил)	первичный
$CH_2=CH_2$ этилен (этен)	$CH_2=CH-$	винил	
$CH_2=CH-CH_3$ пропилен (пропен)	$CH_2=CH-CH_2-$	аллил	первичный
C_6H_6 бензол	C_6H_5- 	фенил	

связей обуславливает высокую реакционную способность алкадиенов, простейшим представителем которых является бутадиен-1,3. Для бутадиена, как и для всех алкадиенов-1,3 характерны реакции *присоединения* и *полимеризации*.

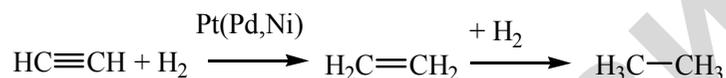


Химические свойства алкинов

Отличительная особенность алкинов (гомологов ацетилена) – наличие тройной связи. Характерными реакциями для гомологического ряда алкинов являются реакции *присоединения*, *замещения*, *полимеризации* и *окисления*.

Реакции *присоединения*:

гидрирование



Реакции *замещения*

Связь С–Н в ацетиле более полярна, чем в этилене и этане, и водород в ацетиле способен замещаться на металл. При этом образуются металлические производные – ацетилениды, обладающие высокой взрывоопасностью:



127

Реакции *окисления*

Если окисление алкинов проводить в присутствии окисляющих агентов, то продуктами таких реакций могут быть самые различные вещества: спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, пероксосоединения и т. п. как непредельные, так и предельные. Разнообразие получаемых соединений обусловило широкое использование ацетилена и его гомологов в органическом синтезе. При горении ацетилена в кислороде температура пламени достигает 3000 °С:



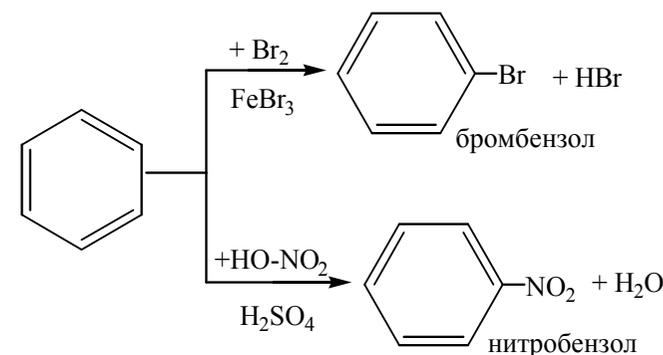
Ацетиленовое пламя широко используется для сварки и резки металлов.

Реакции *полимеризации*. В присутствии катализатора алкины могут реагировать друг с другом, причем состав продуктов зависит от условий проведения реакции.

Химические свойства ароматических углеводородов

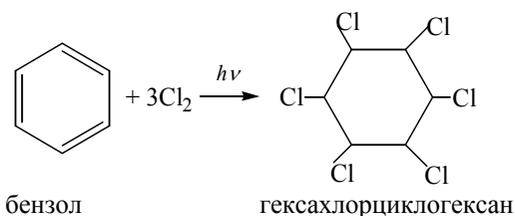
Свойства ароматических соединений определяются, прежде всего, наличием у них относительно устойчивого бензольного кольца. Несмотря на непредельность по составу, в отличие от непредельных соединений с этиленовыми двойными связями, бензол устойчив к действию окислителей. Реакции присоединения для бензола не характерны, хотя и возможны, и протекают с образованием предельных циклических продуктов. Для бензола и всех ароматических соединений характерными являются реакции замещения в бензольном ядре.

Реакции замещения:



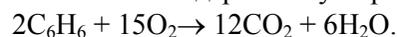
128

Реакции присоединения:



Реакции *окисления*: бензол устойчив к действию окислителей, гомологи бензола окисляются в жестких условиях и при окислении образуют ароматические кислоты.

Реакция *горения*: бензол горит сильно коптящим пламенем вследствие большого относительного содержания углерода в молекуле.



Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение этилена и исследование его свойств

Выполнение опыта

1. *Получение этилена*. В пробирку налейте 1 см³ этилового спирта и осторожно прилейте 3 см³ концентрированной серной кислоты. Добавьте несколько крупинок оксида алюминия (катализатор). Чтобы кипение смеси было равномерным, необходимо добавить в пробирку центры кипения – песок или битый фарфор. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепите наклонно в зажиме штатива (рис. 1). Смесь осторожно нагрейте. Не допускайте выброса смеси из пробирки.

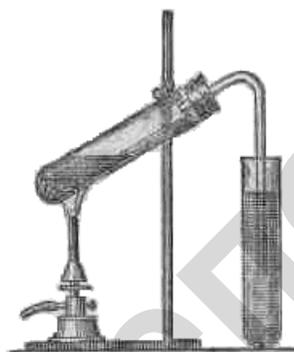


Рис. 1. Схема лабораторной установки

2. *Открытие кратной связи в этилене*. В небольшую пробирку налейте 1–2 см³ бромной воды (1 % раствор брома). Когда начнется реакция получения этилена, конец газоотводной трубки опустите в пробирку и пропустите выделяющийся газ через раствор с бромной водой. Наблюдайте происходящие изменения. При наличии в веществе кратной связи бромная вода обесцвечивается (реакция присоединения).

3. *Горение этилена*. Не прекращая нагревания пробирки со смесью спирта и кислоты, газоотводную трубку поверните вверх и зажгите выделяющийся газ. Отметьте: светящимся или несветящимся пламенем он горит?

Внимание! Осторожно! Смесь, попадая на кожу, вызывает долго незаживающие ожоги, а попадая на одежду, разрушает ее. После окончания опыта пробирка со смесью должна охладиться. Смесь вылить в специальный сосуд.

Наблюдения и выводы

1. Объясните, что происходит: 1) при нагревании пробирки со смесью спирта и кислоты; 2) в пробирке с бромной водой при пропускании газа?

2. Напишите уравнения реакций получения этилена, его отношения к бромной воде и реакцию горения. На основании наблюдений сделать вывод о физических и химических свойствах этилена.

Опыт 2. Изучение физико-химических свойств

ароматических углеводородов на примере бензола

Выполнение опыта

1. *Растворение бензола*. Налейте в одну пробирку 1–2 см³ воды, в другую – 1–2 см³ этилового спирта. В обе пробирки добавьте равное количество капель бензола. Встряхните их.

Наблюдения и выводы

Что наблюдалось в пробирках? Сделайте вывод о растворимости бензола.

2. *Горение бензола*. Смочите кусочек фильтровальной бумаги бензолом и, взяв его щипцами, подожгите. Затем для сравнения зажгите кусочек бумаги без бензола.

Наблюдения и выводы

Объясните, почему бензол горит коптящим пламенем? Напишите уравнение реакции горения бензола.

3. Бромирование бензола.

а) В пробирку с 1–2 см³ бензола прилейте 1–2 см³ раствора брома в четыреххлористом углероде и добавьте немного железных опилок (катализатор).

При нагревании смеси на водяной бане до начала кипения происходит заметное выделение бромоводорода. Последний можно обнаружить по изменению цвета влажной лакмусовой бумажки, внесенной в пробирку.

б) В пробирку налейте 0,5–1 см³ бензола и добавьте столько же бромной воды. Энергично ее встряхните и дайте ей отстояться.

Что наблюдается в обеих пробирках?

Наблюдения и выводы

1. На какой процесс указывает выделение бромоводорода в первой пробирке? Напишите уравнение соответствующей реакции;

2. Почему не изменяется окраска бензола во второй пробирке при добавлении бромной воды?

Лабораторная работа № 3.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цель работы:

- 1) изучить основные способы получения полимерных материалов;
- 2) изучить процесс деполимеризации на примере полиметилметакрилата;
- 3) исследовать отношение полимерных материалов к кислотам, щелочам, окислителям.

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Приведите классификацию полимеров.
2. Молекулы каких веществ могут выступать в качестве мономеров?
3. В чем сущность процесса полимеризации?
4. Что представляет собой процесс деполимеризации?
5. Перечислите основные особенности процесса сополимеризации.
6. Дайте определение процесса поликонденсации. В чем заключается отличие процессов полимеризации и поликонденсации?
7. Какие из перечисленных пар веществ способны вступать в реакции поликонденсации:
 - а) этиленгликоль + уксусная кислота;
 - б) глицерин + адипиновая кислота?

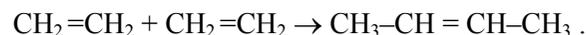
Теоретическая часть

Полимерами называются соединения, молекулы которых состоят из большого числа периодически повторяющихся фрагментов, соединенных химическими связями в длинные цепи, и имеющие большую молекулярную массу. Указанные фрагменты называются элементарными звеньями. Таким образом, полимеры можно идентифицировать по следующим признакам:

- очень большая молекулярная масса (до сотен тысяч атомных единиц);
- цепное строение молекул (чаще простые связи).

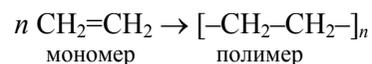
В зависимости от состава различают органические, неорганические и элементоорганические полимеры. Наиболее полно изучены органические высокомолекулярные соединения.

Простейшим органическим полимером является полиэтилен – продукт полимеризации этилена. Этилен – ненасыщенный углеводород, легко вступающий в реакции присоединения. Две молекулы этилена, соединяясь, образуют молекулу бутилена:



Исходное вещество – этилен – называется мономером, образующийся бутилен – димером. При соединении трех молекул этилена образуется тример, четырех – тетрамер и т. д. Если соединяются n молекул мономера, образуется полимер (от слова «поли» – много).

При большой молекулярной массе полимера концевые группы цепи можно не принимать во внимание и записывать химические формулы молекул полимеров без них, ограничиваясь несколькими звеньями или даже одним звеном. Так, формулу продукта полимеризации этилена можно записать следующим образом:



Множественно повторяющиеся группировки, которые являются остатками мономеров, называются *звеньями*, или *мономерными звеньями*. Большая молекула, состоящая из звеньев, называется *макромолекулой*, или *полимерной цепью*.

Число звеньев в цепи называется *степенью полимеризации n* . Произведение степени полимеризации n на молекулярную массу звена $M_{\text{зв}}$ равно молекулярной массе полимера:

$$M_{\text{пол}} = n M_{\text{зв}}$$

Величина степени полимеризации может варьировать в широких пределах: от нескольких единиц до 5000–10 000 и даже больше. Полимеры с низкой степенью полимеризации называются олигомерами. Полимеры имеют очень большие значения молярных масс – порядка 10^4 – 10^6 . Поэтому высокополимерные вещества являются и высокомолекулярными.

Название конкретного полимера обычно складывается из названия мономера и приставки *поли-*. Например, продукт полимеризации этилена называется полиэтиленом, стирола – полистиролом, метилметакрилата – полиметилметакрилатом и т. д.

Макромолекула может быть построена из одинаковых по химическому строению мономеров или из мономеров разного строения. Полимеры, построенные из одинаковых мономеров, называются гомополимерами. Полимерные соединения, цепи которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называются сополимерами или смешанными полимерами.

Классификация полимеров

1. По структуре макромолекул:

- линейные (полимеры, состоящие из макромолекул линейной структуры);
- разветвленные (полимеры представляют собой длинную цепь с боковыми ответвлениями);
- пространственные (полимеры с трехмерной структурой характеризуются наличием цепей макромолекул, связанных между собой поперечными мостиками).

2. По способу получения (происхождению):

- 1) неорганические (кварц, силикаты, алмаз, графит, корунд, карбин, карбид бора, нитрид бора и т. п.);
- 2) органические (каучуки, целлюлоза, крахмал, органическое стекло и т. д.). Последние в свою очередь включают:
 - природные (животного и растительного происхождения: белки, нуклеиновые кислоты, природные смолы, лен, шерсть и т. д.);
 - синтетические (полиэтилен, полипропилен и т. д.);
 - искусственные (полученные в результате химической модификации природных полимеров: нитроцеллюлоза, ацетатный шелк).

3. По поведению при нагревании:

- термопластичные – полимеры линейной или разветвленной структуры, свойства которых при многократном нагревании и охлаждении изменяются обратимо;
- термореактивные – некоторые линейные или разветвленные полимеры, макромолекулы которых при нагревании в результате происходящих с ними химических взаимодействий соединяются друг с другом. После прогрева термореактивные полимеры обычно

при $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ становится твердым и хрупким, как стекло (стеклообразное состояние), при нагревании до $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ обнаруживает способность течь необратимо (вязкотекучее состояние).

Зависимость между температурой и степенью деформации полимера для трех его состояний можно выразить графически (рис. 1).

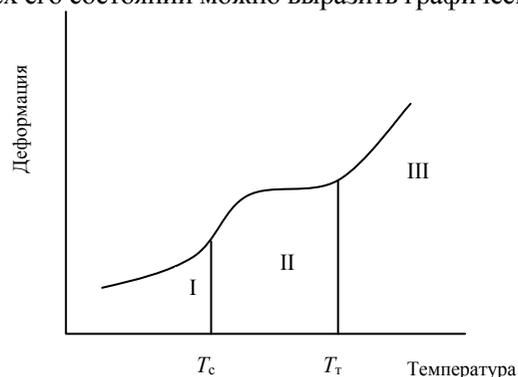


Рис. 1. Зависимость степени деформации от температуры: I — стеклообразное состояние; II — высокоэластичное состояние; III — вязкотекучее состояние; T_c — температура стеклования; T_T — температура текучести

Отношение полимеров к нагреванию

В технологии пластмасс большое значение имеет отношение полимеров к нагреванию. По этому признаку они делятся на две группы: термопластичные и термореактивные.

Термопластичными называют смолы и **пластмассы**, способные размягчаться при нагревании и сохранять такое состояние достаточно длительное время. Под давлением из них можно приготовить изделие любой формы. При охлаждении масса затвердевает, сохраняя свойства и форму. Термопластичными являются многие линейные полимеры (полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и др.).

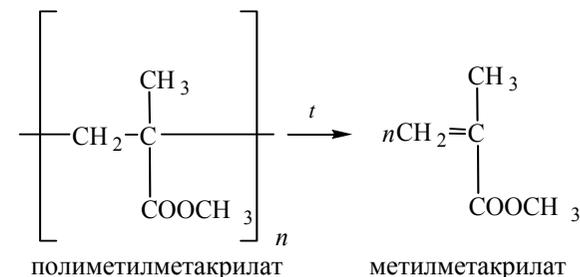
В связи с тем, что температуры стеклования и текучести зависят от строения макромолекул полимера, те из них, которые обладают сложной структурой, могут и не переходить в вязкотекучее состояние. Это связано с тем, что температура текучести для них выше температуры деструкции, т. е. их термического распада. Такие полимеры называют **термореактивными**. Примерами термореактивных материалов может служить резольная фенолформальдегидная смола.

Реакции деструкции

Реакциями деструкции называются реакции, протекающие с разрывом химических связей в главной цепи макромолекулы. В зависимости от типа химической связи (ковалентной или ионной) возможны три механизма деструкции полимеров: радикальный, ионный и ионно-радикальный. При наличии ковалентной связи между атомами главной цепи разрыв макромолекулы протекает с образованием свободных макрорадикалов.

В зависимости от природы агента, вызывающего разрыв связей в цепи, различают физическую и химическую деструкцию. Физическая деструкция подразделяется на термическую, механическую, фотохимическую и деструкцию под влиянием ионизирующего излучения. Химическая деструкция протекает под действием различных химических агентов. Наиболее важными видами химической деструкции являются: окислительная деструкция, гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аминолиз.

Деструкция, в результате которой происходит отщепление мономера, называется деполимеризацией. Например, схема реакции деполимеризации полиметилметакрилата (оргстекла):



Экспериментальная часть

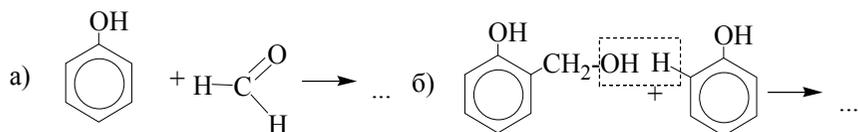
Опыт 1. Получение фенолформальдегидной смолы (опыт проводят в вытяжном шкафу!)

Выполнение опыта

Поместите в пробирку 2,5 г кристаллического фенола и добавьте 5 мл 40%-го водного раствора формальдегида (формалина) и 7–8 капель соляной кислоты. Смесь нагревайте до начала бурной реакции (жидкость при этом должна стать мутной). После охлаждения пробирки с содержимым слейте верхний слой и вылейте смолу на лист картона.

Наблюдения и выводы

Напишите схемы реакций образования фенолформальдегидной смолы:



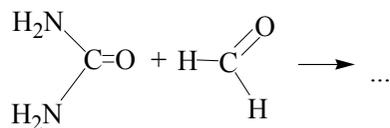
Опыт 2. Получение мочевиноформальдегидной смолы (опыт проводят в вытяжном шкафу!)

Выполнение опыта

Насыпьте в пробирку 2 г мочевины и прилейте 3 см³ 40%-го раствора формальдегида. Смесь осторожно нагрейте над пламенем горелки в течение 1–2 мин.

Наблюдения и выводы

1. Что наблюдается? Какого цвета получилась смола?
2. Напишите схему реакции образования мочевиноформальдегидной смолы:



Опыт 3. Деполимеризация полиметилметакрилата

Выполнение опыта

Поместите в колбу с отводной трубкой и нисходящим холодильником мелкие кусочки полимера и соедините холодильник с приемником (рис. 2).

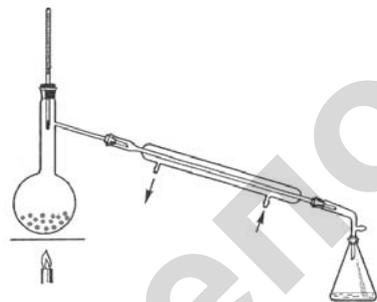


Рис. 2. Схема лабораторной установки

Во избежание обугливания полимера установите колбу на асбестовую сетку и осторожно нагрейте. В приемнике собирается жидкость с эфирным запахом.

Наблюдения и выводы

1. Проверьте температуру кипения полученного метилметакрилата.
2. Напишите уравнение реакции деполимеризации полиметилметакрилата.

Опыт 4. Взаимодействие полиэтилена с кислотами и щелочами, окислителями

Выполнение опыта

Кусочки полиэтилена поместите в пробирки с концентрированными растворами: H₂SO₄; HNO₃; NaOH и раствором KMnO₄.

Наблюдения и выводы

Наблюдаются ли изменения полиэтилена в данных условиях?

ЛИТЕРАТУРА

1. Глинка, Н. Г. Общая химия. – М., 2013. – 752 с.
2. Коровин, Н. В. Общая химия. – М., 2011. – 496 с.
3. Бутылина, И. Б. Химия. Лабораторный практикум : пособие / И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2009. – 148 с.
4. Бутылина, И. Б. Общая и специальная химия. Лабораторный практикум : учебное пособие / И. Б. Бутылина, А. В. Врублевский, Г. В. Котов. – Минск : УП «Донарит», 2002. – 116 с.
5. Корнилова, Н. Н. Лабораторный практикум по курсу «Общая химия» / Н. Н. Корнилова, С. И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2003. – 96 с.
6. Бутылина, И. Б. Органическая химия. Лабораторный практикум. Ч. I. Алифатические углеводороды / И. Б. Бутылина, С. В. Кобяшева. – Минск : МГЭУ им. А. Д. Сахарова, 2006. – 47 с.
7. Близнюк, Н. И. Методические указания к лабораторным работам по курсу общая химия / Н. И. Близнюк, Г. А. Бурак, И. М. Гранщикова, В. Н. Яглов и др. – Минск : Белорусская политехническая академия, 1996. – 91 с.
8. Щербина, А. Э. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений / А. Э. Щербина и др. – Минск : БГТУ, 2000. – 624 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Растворимость солей и оснований при 18 °С
(р – растворимое; м – малорастворимое; н – нерастворимое)

Анион	Катион								
	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
F ⁻	р	Р	р	н	н	н	м	м	н
Cl ⁻	р	Р	н	р	р	р	р	р	м
Br ⁻	р	Р	н	р	р	р	р	р	м
NO ₃ ⁻	р	Р	р	р	р	р	р	р	р
ClO ₃ ⁻	р	Р	м	р	р	р	р	р	р
S ²⁻	р	Р	н	р	р	н	р	н	н
SO ₄ ²⁻	р	Р	м	р	н	р	н	р	н
CO ₃ ²⁻	р	Р	н	н	н	–	н	н	н
CrO ₄ ²⁻	р	Р	н	р	р	р	н	р	н
CH ₃ COO ⁻	р	Р	м	р	р	р	р	р	р
C ₂ O ₄ ²⁻	м	Р	н	н	н	н	н	н	н
OH ⁻	р	Р	м	н	м	н	р	н	н

Приложение 2

Электрохимический ряд напряжений металлов (φ_{Me^{n+}/Me^0} , В)

Li	Rb	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al
Li ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺
-3,04	-2,93	-2,93	-2,90	-2,89	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66

Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb
Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺
-1,18	-0,76	-0,74	-0,44	-0,40	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13

2H ⁺ / H ₂
0

Bi	Cu	Ag	Hg	Pd	Pt	Au
Bi ³⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pd ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺
0,21	0,34	0,80	0,85	0,95	1,18	1,50

Константы диссоциации (K) кислот, оснований и воды

Кислоты и основания, их ионы	Формула	Степень диссоциации	t, °C	K
Азотистая	HNO ₂	–	12	4,60·10 ⁻⁴
Борная	H ₃ BO ₃	I	20	7,30·10 ⁻¹⁰
	H ₂ BO ₃ ⁻	II	20	1,80·10 ⁻¹³
	HBO ₃ ²⁻	III	20	1,60·10 ⁻¹⁴
Бромноватистая	HBrO	–	25	2,06·10 ⁻⁹
Йодная	HIO ₄	–	25	2,30·10 ⁻²
Йодноватая	HIO ₃	–	25	1,69·10 ⁻¹
Йодноватистая	HIO	–	25	2,30·10 ⁻¹¹
Кремневая	H ₄ SiO ₄	I	30	2,20·10 ⁻¹⁰
	H ₃ SiO ₄ ⁻	II	30	2,00·10 ⁻¹²
	H ₂ SiO ₄ ²⁻	III	30	1,00·10 ⁻¹²
	HSiO ₄ ³⁻	IV	30	1,00·10 ⁻¹²
Пероксид водорода	H ₂ O ₂	–	25	2,40·10 ⁻¹²
Сернистая	H ₂ SO ₃	I	25	1,30·10 ⁻²
	HSO ₃ ⁻	II	25	5,00·10 ⁻⁶
Сероводород	H ₂ S	I	18	9,10·10 ⁻⁸
	HS ⁻	II	18	1,10·10 ⁻¹²
Угльная	H ₂ CO ₃	I	25	4,31·10 ⁻⁷
	HCO ₃ ⁻	II	25	5,61·10 ⁻¹¹
Уксусная	CH ₃ COOH	–	18	1,80·10 ⁻⁵
Фосфорная	H ₃ PO ₄	I	25	7,50·10 ⁻³
	H ₂ PO ₄ ⁻	II	25	6,20·10 ⁻⁸
	HPO ₄ ²⁻	III	18	2,20·10 ⁻¹³
Фосфористая	H ₃ PO ₃	I	18	1,00·10 ⁻²
	H ₂ PO ₃ ⁻	II	18	2,60·10 ⁻⁷
Хлорноватистая	HCIO	–	18	2,90·10 ⁻⁸
Щавелевая	H ₂ C ₂ O ₄	I	25	5,90·10 ⁻²
	HC ₂ O ₄ ⁻	II	25	6,40·10 ⁻⁵
Гидроксид аммония	NH ₄ OH		25	1,79·10 ⁻⁵
Гидроксид цинка	Zn(OH) ₂		25	4,40·10 ⁻⁵
Ион гидроксиоцинка	ZnOH ⁺		25	1,50·10 ⁻⁹
Гидроксид свинца	Pb(OH) ₂		25	9,60·10 ⁻¹
Ион гидроксосвинца	PbOH ⁺		25	3,00·10 ⁻⁸
Вода	H ₂ O		22	1,68·10 ⁻¹⁶

Плотность растворов некоторых кислот и оснований при 15 °C

Массовая доля, %	Плотность, г/см ³				
	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	KOH	NaOH
4	1,019	1,027	1,022	1,033	1,046
8	1,039	1,055	1,044	1,065	1,092
12	1,059	1,083	1,068	1,100	1,137
16	1,079	1,112	1,093	1,137	1,181
20	1,100	1,143	1,119	1,176	1,225
24	1,121	1,174	1,145	1,217	1,268
28	1,142	1,205	1,171	1,263	1,310
32	1,163	1,238	1,198	1,310	1,352
36	1,183	1,273	1,225	1,358	1,395
40		1,307	1,251	1,411	1,437
44		1,342	1,277	1,460	1,478
48		1,380	1,303	1,511	1,519
52		1,419	1,328	1,564	1,560
56		1,460	1,351	1,616	1,601
60		1,503	1,373		1,643
64		1,547	1,394		
68		1,594	1,412		
72		1,640	1,429		
76		1,687	1,445		
80		1,732	1,460		
84		1,776	1,474		
88		1,808	1,486		
92		1,830	1,496		
96		1,840	1,504		
100		1,838	1,522		

Приложение 5

Степень диссоциации кислот и оснований в 0,1 н. растворах при 18 °С

Название	Формула	Степень диссоциации, %
Соляная кислота	HCl	92
Азотная кислота	HNO ₃	92
Серная кислота	H ₂ SO ₄	58
Фосфорная кислота	H ₃ PO ₄	26
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	1,3
Угльная кислота	H ₂ CO ₃	0,17
Сероводородная кислота	H ₂ S	0,07
Цианистоводородная кислота	HCN	0,007
Сернистая кислота	H ₂ SO ₃	20
Гидроксид калия	KOH	89
Гидроксид натрия	NaOH	84
Гидроксид бария	Ba(OH) ₂	77
Гидроксид кальция	Ca(OH) ₂	90 (0,01 н.)
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	1,3

Приложение 6

Зависимость давления насыщенного водяного пара P_{H_2O} от температуры

Температура, °С	Давление, мм рт. ст.	Температура, °С	Давление, мм рт. ст.
15	12,79	23	21,07
16	13,63	24	22,38
17	14,53	25	23,76
18	15,48	26	25,21
19	16,48	27	26,74
20	17,54	28	28,35
21	18,65	29	30,04
22	19,83	30	31,82

Учебное издание

Бутылина Ирина Брониславовна,
Нехайчик Андрей Александрович

ХИМИЯ. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Учебно-методическое пособие

Ответственный за выпуск *С. М. Арабей*

Редактор *Д. О. Бабакова*

Корректор *Д. О. Бабакова*

Компьютерная верстка *Д. О. Бабаковой*

Дизайн и оформление обложки *Д. О. Бабаковой*

Подписано в печать 17.07.2015 г. Формат 60×84¹/₁₆.

Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 8,6. Уч.-изд. л. 6,72. Тираж 150 экз. Заказ 479.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Учреждение образования

«Белорусский государственный аграрный технический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,

распространителя печатных изданий

№ 1/359 от 09.06.2014.

№ 2/151 от 11.06.2014.

Пр. Независимости, 99–2, 220023, Минск.